

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 125, № 4

СОДЕРЖАНИЕ

### МАТЕМАТИКА

Стр.

Н. У. Аракелян. Уточнение некоторых теорем М. В. Келдыша об асимптотическом приближении целыми функциями . . . . .	695
Л. М. Глускин. Полугруппы топологических отображений . . . . .	699
Е. Голод. О кольце когомологий конечной $p$ -группы . . . . .	703
М. М. Джрбашян. Разложение мероморфных функций в обобщенный ряд Маклорена . . . . .	707
И. А. Ибрагимов. Некоторые предельные теоремы для стационарных в узком смысле вероятностных процессов . . . . .	711
А. И. Каландия. О приближенном решении одного класса сингулярных интегральных уравнений . . . . .	715
М. Б. Капилевич. К теории вырождающихся эллиптических дифференциальных уравнений класса Бесселя . . . . .	719
Е. И. Ким. Об условиях разрешимости одного класса интегро-дифференциальных уравнений . . . . .	723
В. Кузьминов. О гипотезе П. С. Александрова в теории топологических групп . . . . .	727
Н. А. Лебедев. Об одном способе аналитического продолжения степенных рядов . . . . .	730
И. В. Ливартовский. Некоторые критерии устойчивости решения системы дифференциальных уравнений с разрывными правыми частями . . . . .	733
С. Г. Михлин. Две теоремы о регуляризаторах . . . . .	737
А. А. Нудельман. Об одном обобщении некоторых результатов П. Л. Чебышева и А. А. Маркова . . . . .	740
С. Д. Эйдельман. О поведении решений параболической системы в окрестности изолированной особой точки . . . . .	743

### ГИДРОМЕХАНИКА

А. А. Сергиенко и В. К. Грецов. Переход турбулентного пограничного слоя в ламинарный . . . . .	746
П. И. Чушкин. Дозвуковое обтекание эллипсов с циркуляцией . . . . .	748

### ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Р. В. Серебряный. Об изгибе тонкой полубесконечной плиты, опирающейся на упругий слой конечной толщины . . . . .	752
--	-----

А. А. Веденов. Новый метод в классической статистической физике . . . . .	757
Го Ци-ди и Б. С. Ратнер. Исследование выхода реакции ( $\gamma$ р) на различных изотопах кадмия . . . . .	761
Я. Г. Дорфман. Свойства и состояние атомов металла в некоторых металлоорганических соединениях . . . . .	765
А. А. Шултин. Влияние поля кристаллической решетки на колебания ионов $\text{NO}_3^-$ (или $\text{CO}_3^{--}$ ) по данным инфракрасных спектров нитрата натрия и кальцита . . . . .	767

ГЕОФИЗИКА

В. Н. Жарков. О физической природе волноводов (слоев с пониженной скоростью) в верхних областях оболочки на глубинах 50—200 км . . . . .	771
С. В. Пшеный-Северин. О сближении аэрозольных частиц в звуковом поле под действием гидродинамических сил Осеена . . . . .	775
А. И. Фельзенбаум. Обобщение классической теории установившихся морских течений на случай переменного коэффициента вертикального обмена . . . . .	779
М. Д. Хаскинд. Промерзание грунта под изолированной поверхностью . . . . .	782

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Т. Борисов, В. М. Голиков и Г. В. Щербединский. Влияние последствий фазового превращения на диффузию . . . . .	786
Б. М. Струнин. К статистической теории растяжения металлов . . . . .	780
В. П. Шестопалов и Б. В. Кондратьев. Пространственный резонанс в спиральном волноводе, помещенном в магнитоэлектрическую среду . . . . .	794

ХИМИЯ

В. Л. Вайсер, В. Д. Рябов и А. К. Остроумова. Каталитическая конденсация 9-метил-(1,2), (7,8)-добензоксанта с аммиаком . . . . .	799
Г. Я. Ванат и Э. Я. Лукевич. Взаимодействие 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 с реагентами Гриньяра . . . . .	801
О. Н. Гришина и В. К. Гоник. Исследование углеводов ряда циклогексана и декалина в керосине бавлинской (девонской) нефти . . . . .	803
Л. А. Казицына, Л. Л. Полстянко, Н. Б. Куплетская, Т. Н. Игнатович и А. П. Терентьев. Исследование спектров поглощения алкилиминов о-оксикарбонильных соединений . . . . .	807
В. К. Кусков и Т. А. Бурцева. Получение алкилфенолов алкилированием трифенилбората . . . . .	811
Б. И. Лосев и Э. А. Былина. Парамагнитный резонанс в ископаемых углях . . . . .	814
Н. Ф. Орлов и Б. Н. Долгов. Новые методы синтеза органосилоксанов . . . . .	817
Н. Е. Подклетнов. Индивидуальные циклогексановые углеводороды бензиновых фракций нефтей Сахалина . . . . .	821
К. И. Портной, Г. В. Самсонов и Л. А. Солонникова. К вопросу о взаимодействии карбида бора с кремнием . . . . .	823
А. Н. Пудовик и Ф. Н. Ситдикова. Присоединение неполных эфиров кислот фосфора к нитроизоамилену и этилвинилсульфону . . . . .	826
А. В. Топчиев, В. П. Алания и Г. И. Черный. К вопросу о взаимодействии олефинов и аммиака в присутствии окисных катализаторов . . . . .	829

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. Бакаев, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников. Понижение температуры плавления воды в капиллярах пористого тела . . . . .	831
И. Б. Боровский и И. Д. Марчукова. Метод определения фазового состояния двойных систем . . . . .	835
А. А. Зансохова и В. Д. Орехов. Сенсibilизированное окисление лейкооснования метиленового голубого при радиоллизе в водном растворе . . . . .	838
Ярослав Коутецкий и Антонин Фингерланд. Расчет одноэлектронных квантовомеханических систем, включающих большую подсистему . . . . .	841
И. В. Мелихов, М. С. Меркулова и Г. Эвальд. Общие закономерности соосаждения микропримесей при росте кристаллов . . . . .	845
А. С. Черкасов. О влиянии сопряжения антраценового ядра с двойной связью алкенильного заместителя на спектры флуоресценции и поглощения . . . . .	848

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. И. Касаточкин, Г. Г. Петров, З. С. Смуткина и З. Б. Печковская. Физико-химическая природа коксования углей . . . . .	852
---	-----



А. А. Пирогов и А. И. Ковалев. Электронномикроскопическое исследование влияния поверхностно-активных добавок на гидратацию периклаза . . .	Стр. 856
--	-------------

## ГЕОЛОГИЯ

П. А. Карпов. К вопросу о возрасте Прикаспийской впадины . . . . .	859
А. И. Летавин и Н. А. Крылов. О переходном комплексе Предкавказья . . .	862
А. А. Никонов. Восстановление неотектоники и палеогеографии позднеледниковья с помощью эпейрогенического спектра в материковой части Кольского полуострова . . . . .	866
И. А. Резанов. О рифейских отложениях Охотского массива . . . . .	870
С. К. Самонов. Несколько слов о ново-каспийской флоре Западной Туркмении	873
М. М. Чарыгин и И. В. Безбородова. К истории геологического развития междуречья Пшеха — Кубань на Северном Кавказе в верхнеюрское время	876
А. Д. Щеглов. Главные особенности металлогении южной части Западного Забайкалья . . . . .	880

## МИНЕРАЛОГИЯ

И. Д. Зхус и Г. П. Вагина. Глинистые минералы майкопской свиты района Озек-Суат . . . . .	884
---	-----

## ГЕОХИМИЯ

Н. В. Белов и В. И. Симонов. Об изоморфных соотношениях между цирконием и титаном . . . . .	888
---	-----

## ОКЕАНОЛОГИЯ

А. П. Жузе. Диатомовые в донных отложениях северо-западной части Тихого океана . . . . .	891
--	-----

## ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

А. Б. Ивановский. К вопросу о систематическом положении ордовикских и силурийских зафрентоидных кораллов . . . . .	895
--	-----

## ЦИТОЛОГИЯ

А. Ф. Чередниченко. Изменения митотической активности клеток лимфатических узлов собаки в зависимости от сроков действия лейкоцитарной сыворотки . . . . .	898
--	-----

## ГИСТОЛОГИЯ

И. Б. Токин. Ультраструктура щелочной каемки кишечных клеток <i>Parascaris equorum</i> . . . . .	902
Б. Б. Фукс. Гистохимия фосфомоноэстераз при регенерации и дегенерации нерва после повреждения . . . . .	905

## ГИДРОБИОЛОГИЯ

Л. А. Розенберг, И. Б. Улановский и Ю. М. Коровин. Влияние бактерий на коррозию нержавеющей стали в узких зазорах . . . . .	909
---	-----

## МИКРОБИОЛОГИЯ

Е. П. Феофилова. О симбиозе молочнокислых бактерий с дрожжами в кефирных зернах . . . . .	913
---	-----

## БИОФИЗИКА

Н. Н. Ротт. Действие колхицина на облученных зародышей выюна <i>Misgurnus fossilis</i> . . . . .	917
Ф. Б. Шапиро. Плодовитость самок мышей, подвергнутых гамма-облучению в период эмбрионального развития, и жизнеспособность их потомства	921

## БИОХИМИЯ

Д. М. Михлин и А. А. Мутускин. Немитохондриальное окисление восстановленного дифосфопиридиннуклеотида в корне растения . . . . .	925
Е. Л. Розенфельд, А. А. Познанская и Н. К. Рудакова. Изучение состава и свойств зимозана . . . . .	928
Р. А. Рутберг. Получение и свойства полисахарида зимозана, активного в отношении пропердиновой системы . . . . .	931
	691

- В. М. Эпштейн.** О систематическом положении, образе жизни и происхождении эндемичной байкальской пиявки *Trachelobdella torquata* (Grube) . . . . .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

- Н. В. Дабаган.** Регуляционные свойства глаз зародышей осетровых рыб . . . . .  
**А. А. Костомарова.** Развитие кишечника культурного карпа при кормлении и голодании на этапе смешанного питания . . . . .  
**М. Ф. Никитенко.** Сравнительная характеристика размеров и строения головного мозга у некоторых видов воробьиных . . . . .

ЭМБРИОЛОГИЯ

- П. Н. Резниченко и Ю. Г. Юровицкий.** Эктодермальные реснички зародышей, личинок и мальков куринаго осетра и их физиологическое значение . . . . .

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

- N. U. Arakelian.** Refinement of some Keldysh's theorems on asymptotic approximation by integral functions . . . . .  
**L. M. Gluskin.** Semigroups of topological mappings . . . . .  
**E. Golod.** On the ring of cohomologies of a finite  $p$ -group . . . . .  
**M. M. Dzhrbashian.** Development of meromorphic functions into a generalized Maclaurin's series . . . . .  
**I. A. Ibragimov.** Some limit theorems for stationary in the strict sense stochastic processes . . . . .  
**A. I. Kalandia.** An approximate solution of a certain class of singular integral equations . . . . .  
**M. B. Kapilevich.** On theory of degenerating elliptical differential equations of Bessel's class . . . . .  
**E. I. Kim.** Conditions for the solvability of a certain class of integrodifferential equations . . . . .  
**V. Kuzminov.** On Alexandrov's hypothesis in the theory of topological groups . . . . .  
**N. A. Lebedev.** A method for the analytic continuation of power series . . . . .  
**I. V. Livartovskii.** Some tests for the stability of the solutions of a system of differential equations with discontinuous right-hand members . . . . .  
**S. G. Mikhlin.** Two theorems on regularizers . . . . .  
**A. A. Nudel'man.** On a generalization of some results obtained by P. L. Chebyshev and A. A. Markov . . . . .  
**S. D. Eidel'man.** The behaviour of the solutions of a parabolic system in the neighbourhood of an isolated singular point . . . . .

FLUID MECHANICS

- A. A. Sergienko and V. K. Gretsov.** Transition from turbulent to laminar boundary layer . . . . .  
**P. I. Chushkin.** Subsonic circulation flow past ellipses . . . . .

THEORY OF ELASTICITY

- R. V. Serebrianyi.** Flexure of a thin semiinfinite plate supported by an elastic layer of finite thickness . . . . .

PHYSICS

- A. A. Vedenov.** A new method in classical statistical physics . . . . .  
**Go tsi di and B. S. Ratner.** A study of  $(\gamma p)$  reaction yield on different cadmium isotopes . . . . .  
**Ia. G. Dorfman.** The properties and condition of metal atoms in some organo-metallic compounds . . . . .  
**A. A. Shultin.** The influence of the crystal lattice field on the vibration of  $\text{NO}_3^-$  (or  $\text{CO}_3^{--}$ ) ions, as evidenced by the infrared spectra of sodium nitrate and calcite . . . . .

GEOPHYSICS

- V. N. Zharkov.** Physical nature of wave guides (layers of reduced speed) in the upper regions of the mantle at depths ranging within 50—200 kilometres . . . . .  
**S. V. Pshenai-Severin.** On mutual approach of aerosol particles in a sound field due to Oseen's hydrodynamic forces . . . . .  
**A. I. Fel'senbaum.** An extension of the classical theory of steady sea currents to cover the case of a variable vertical exchange coefficient . . . . .  
**M. D. Khaskind.** Freezing of ground under isolated surface . . . . .



- V. T. Borisov, V. M. Golikov and G. V. Shcherbedinskii. Effects of phase transformation on diffusion . . . . . 786
- B. M. Strunin. On statistical theory of the tension of metals . . . . . 790
- V. P. Shestopalov and B. V. Kondratiev. Space resonance in a spiral wave guide placed in a magnetodielectric medium . . . . . 794

## CHEMISTRY

- V. L. Vaiser, V. D. Riabov and A. K. Ostroumova. Catalytic condensation of 9-methyl-(1,2), (7,8)-dibenzoxanthene with ammonia . . . . . 799
- G. Ia. Vanag and E. Ia. Lukevits. Reaction between 2-bromo-2-phenylindandione-1,3 and Grignard's reagents . . . . . 801
- O. N. Grishina and V. K. Gonik. An investigation of the hydrocarbons of the cyclohexane and decaline series in the Bavlin (Devonian) oil gasoline . . 803
- L. A. Kazitsyna, L. L. Polstianko, N. B. Kupletskaia, T. N. Ignatovich and A. P. Terentiev. A study of the absorption spectra of the alkylimines of o-oxycarbonyl compounds . . . . . 807
- V. K. Kuskov and T. A. Burtseva. Production of alkylphenols by the alkylation of triphenylborate . . . . . 811
- B. I. Losev and E. A. Bylyna. Paramagnetic resonance in fossil coals . . . . 814
- N. F. Orlov and B. N. Dolgov. New methods for the synthesis of organosiloxanes . . . . . 817
- N. E. Podkletnov. Individual cyclohexane hydrocarbons in benzene fractions of the Sakhalin petroleum . . . . . 821
- K. I. Portnoi, G. V. Samsonov and L. A. Solonnikova. On the interaction of boron carbide and silicon . . . . . 823
- A. N. Pudovik and F. N. Sitdikova. Addition of incomplete phosphorus acid esters to nitroisoamylene and ethylvinylsulphone . . . . . 826
- A. V. Topchiev, V. P. Alania and G. I. Chernyi. On the reaction between olefines and ammonia in the presence of oxide catalysts . . . . . 829

## PHYSICAL CHEMISTRY

- V. A. Bakaev, V. F. Kiselev and K. G. Krasil'nikov. Reduction of the melting point of water in the capillaries of a porous body . . . . . 831
- I. B. Borovskii and I. D. Marchukova. A method for the determination of the phase equilibrium state of binary systems . . . . . 835
- A. A. Zansokhova and V. D. Orekhov. Sensitized oxidation of the methylene blue leuco basis on radiolysis in aqueous solution . . . . . 838
- Iaroslav Koutetskii and Antonin Fingerland. Design of single-electron quantum mechanical systems containing a large subsystem . . . . . 841
- I. V. Melikhov, M. S. Merkulova and G. Eval'd. General regularities in the coprecipitation of microadmixture during the growth of crystals . . . . . 845
- A. S. Cherkasov. The effect of the conjugation of the anthracene nucleus with a double bond of the alkenyl substituent upon the fluorescence and absorption spectra . . . . . 848

## CHEMICAL TECHNOLOGY

- V. I. Kasatochkin, G. G. Petrov, Z. S. Smutkina and Z. B. Pechkovskaia. The physico-chemical nature of coal coking . . . . . 852
- A. A. Pirogov and A. I. Kovalev. Electron-microscope study of the influence of surface-active admixtures on the hydration of periclase . . . . . 856

## GEOLOGY

- P. A. Karpov. A contribution to the problem as to the age of the Near Caspian depression . . . . . 859
- A. I. Letavin and N. A. Krylov. On the transition complex of Ciscaucasia . . 862
- A. A. Nikonov. The restoration of neotectonic conditions and paleogeography of the Late glacial period with the aid of the epeirogenic spectrum in the continental part of the Cola peninsula . . . . . 866
- I. A. Rezanov. On the Rephey deposits of the Okhotsk massive . . . . . 870
- S. K. Samsonov. A few words on the Newcaspien flora of West Turkmenia . . . 873
- M. M. Charygin and I. V. Bezborodova. A contribution to the development history of the interfluvial area Pshekha-Kuban in the North Caucasus during the Upper Jurassic . . . . . 876
- A. D. Shcheglov. The main peculiarities of the metallogeny of the southern part of West Transbaikalia . . . . . 880

## MINERALOGY

- I. D. Zhush and G. P. Vagina. Argillaceous minerals of the Maikop series in the Ozek-Suat region . . . . . 884

- N. V. Belov and V. I. Simonov.** Isomorphism relations between zirconium and titanium . . . . . 888

## OCEANOLOGY

- A. P. Zhuze.** Diatomaceae in bottom deposits in the north-western part of the Pacific . . . . . 891

## PALEONTOLOGY

- A. B. Ivanovskii.** On the taxonomic position of Ordovician and Silurian Zaphrentis corals . . . . . 895

## CYTOLOGY

- A. F. Cherednichenko.** The changes of mitotical activity of cells of lymphatic knots of dogs depending on the time of action of the leucocyte serum . . 898

## HISTOLOGY

- I. B. Tokin.** Ultrastructure of the striated border of the intestinal epithelium of *Parascaris equorum*. . . . . 902  
**B. B. Fuks.** Histochemistry of the phosphomonoesterases under the regeneration and degeneration of the nerve after its injury . . . . . 905

## HYDROBIOLOGY

- L. A. Rosenberg, I. B. Ulanovskii and Iu. M. Korovin.** The effect of bacteria upon the corrosion of rustless steels in narrow clearances . . . . . 909

## MICROBIOLOGY

- E. P. Feofilova.** On the symbiosis between lactic acid bacteria and yeasts in kefir-grains . . . . . 913

## BIOPHYSICS

- N. N. Rott.** The effect of colchicine upon irradiated *Misgurnus fossilis* embryos 917  
**F. B. Shapiro.** The fertility of mouse females subjected to irradiation at the period of embryonic development, and the viability of their progeny . . . 921

## BIOCHEMISTRY

- D. M. Mikhlin and A. A. Mutuskin.** Non-mitochondrial oxidation of reduced diphosphopyridinenucleotide in the root of plants . . . . . 925  
**E. L. Rosenfeld, A. A. Poznanskaia and N. K. Rudakova.** A study of the composition and properties of zymosan . . . . . 928  
**R. A. Rutberg.** Properties and method of obtaining polysaccharid zymozan active with respect to properdine system . . . . . 931

## ZOOLOGY

- V. M. Epshtein.** On the taxonomic position, mode of life and origin of the endemic Baicalian leech *Trachelobdella torquata* (Grube) . . . . . 935

## EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

- N. V. Dabagian.** Regulatory properties of the eye in the embryos of *Acipenseridae* . . . . . 938  
**A. A. Kostomarova.** The development of intestine in cultural carpio during feeding and starvation in the stage of mixed nourishment . . . . . 941  
**M. F. Nikitenko.** A comparative description of the dimensions and structure of the encephalon in certain species of *Passeriformes* . . . . . 945

## EMBRYOLOGY

- P. N. Reznichenko and Iu. G. Iurovitskii.** Ectodermal cilia of embryos, larvae and young in the *Cura Acipenser*, and their physiological rôle . . . . . 949



Н. У. АРАКЕЛЯН

УТОЧНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕОРЕМ М. В. КЕЛДЫША  
ОБ АСИМПТОТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ЦЕЛЫМИ ФУНКЦИЯМИ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 20 XII 1958)

Настоящая заметка посвящена уточнению некоторых результатов теории асимптотических приближений функций целыми функциями, развитой в исследовании М. В. Келдыша (<sup>1,2</sup>).

1. Известно, что при приближении функций целыми функциями в некоторых случаях оказывается возможным осуществить равномерную аппроксимацию с касанием на бесконечности, т. е. построить целые функции  $G(z)$ , отклонение которых от заданной функции  $f(z)$  убывает вблизи бесконечно удаленной точки с некоторой скоростью

$$|f(z) - G(z)| < \varepsilon(|z|), \quad (1)$$

где  $\varepsilon(r)$  — убывающая к нулю положительная функция.

Следуя М. В. Келдышу, вводим

Определение. Скажем, что континуум  $E$  удовлетворяет условию В, если существует растущая к бесконечности функция  $r(t) > 0$  такая, что любую точку  $z$  дополнения к  $E$  можно соединить с  $z = \infty$  линией Жордана, расположенной вне  $E$  и вне круга  $|\zeta| < r(|z|)$ .

В работе М. В. Келдыша доказывается следующая

Теорема. Пусть  $E$  — произвольный континуум, удовлетворяющий условию В;  $f(z)$  непрерывна во всех конечных точках  $E$  и аналитична на множестве внутренних точек  $E$ . Для любых наперед заданных  $\varepsilon > 0$  и  $\eta > 0$  существует целая функция  $G(z)$ , удовлетворяющая неравенству

$$|f(z) - G(z)| < \varepsilon e^{-|z|^{1/2} - \eta} \quad (2)$$

на множестве  $E$ .

При этом существуют множества  $E$  и функции  $f(z)$ , удовлетворяющие условиям теоремы и такие, что для них теорема перестает быть справедливой, если в неравенстве (2) правую часть заменить убывающей функцией  $\psi(|z|)$ , для которой

$$\liminf_{t \rightarrow \infty} \frac{\ln \psi(t)}{t^{1/2}} = -\infty,$$

а также при  $\psi(t) = e^{-\alpha t^{1/2}}$ .

В упомянутой работе М. В. Келдыша доказывается также, что для некоторых частных классов множеств, удовлетворяющих условию В, можно

добиться большей скорости убывания отклонения целой функции от заданной функции. Именно, для множеств  $E$ , лежащих внутри угла раствора  $\alpha$ , в неравенстве (1) можно положить  $\varepsilon(|z|) = \varepsilon e^{-|z|^{\pi/\alpha - \eta}}$ , а для множеств, расположенных в полосе шириной  $\pi$ ,  $\varepsilon(|z|) = \varepsilon e^{-(1-\eta)|z|}$ , и указанную оценку нельзя существенно улучшить во всем классе рассматриваемых множеств.

2. В заметке М. М. Джрбашяна <sup>(3)</sup> было доказано, что если множество  $E$  лежит в верхней полуплоскости, а  $P(r)$  — неубывающая непрерывная функция на полуоси  $[0, +\infty)$ , для которой  $\frac{P(r)}{r} \downarrow 0$  при  $r \uparrow +\infty$ , то необходимым и достаточным условием возможности аппроксимации при  $\varepsilon(r) = \varepsilon e^{-P(r)}$  является сходимость интеграла

$$\int_1^{\infty} \frac{P(r)}{r^2} dr.$$

Оказывается, что аналогичные уточненные теоремы необходимо-достаточного характера имеют место для всех упомянутых выше теорем М. В. Келдыша. Именно, справедливы теоремы:

**Теорема 1.** Пусть: а)  $E$  — произвольный континуум, удовлетворяющий условию В; б) функция  $f(z)$  непрерывна во всех конечных точках  $E$  и аналитична на множестве внутренних точек  $E$ ; в)  $P(r) \geq 0$  — любая неубывающая функция на полуоси  $[0, +\infty)$ , для которой

$$\int_1^{\infty} \frac{P(r)}{r^{3/2}} dr < +\infty.$$

Тогда для любого наперед заданного  $\varepsilon > 0$  существует целая функция  $G(z)$ , удовлетворяющая на множестве  $E$  неравенству

$$|f(z) - G(z)| < \varepsilon e^{-P(|z|)}.$$

При этом теорема перестает быть справедливой, если выполнены все ее условия, кроме последнего, т. е. когда

$$\int_1^{\infty} \frac{P(r)}{r^{3/2}} dr = +\infty.$$

**Теорема 2.** Пусть: а) континуум  $E$ , расположенный в угле  $|\arg z| \leq \alpha/2$ , удовлетворяет условию В; б) функция  $f(z)$  непрерывна в конечных точках  $E$  и аналитична на множестве внутренних точек  $E$ ; в)  $P(r) \geq 0$  — неубывающая функция на  $[0, +\infty)$ , для которой

$$\int_1^{\infty} \frac{P(r)}{r^{1+\pi/\alpha}} dr < +\infty.$$

Для любого наперед заданного числа  $\varepsilon > 0$  существует целая функция  $G(z)$ , удовлетворяющая неравенству

$$|f(z) - G(z)| < \varepsilon e^{-P(|z|)}$$

на множестве  $E$ .

При этом теорема перестает быть справедливой, если выполнены все ее условия, кроме последнего, т. е. когда

$$\int_1^{\infty} \frac{P(r)}{r^{1+\pi/\alpha}} dr = +\infty.$$



Теорема 3. Пусть: а)  $E$  — произвольный континуум, удовлетворяющий условию В и расположенный в полосе  $|\operatorname{Im} z| \leq h/2$ ; б) функция  $f(z)$  непрерывна на  $E$  (кроме, быть может, бесконечно удаленной точки) и аналитична во всех внутренних точках  $E$ ; в)  $P(x) \geq 0$  — неубывающая функция на полуоси  $[0, +\infty)$ , для которой

$$\int_0^{\infty} P(x) e^{-\frac{\pi}{h}x} dx < +\infty.$$

Для любого наперед заданного  $\varepsilon > 0$  существует целая функция  $G(z)$ , удовлетворяющая на множестве  $E$  неравенству

$$|f(z) - G(z)| < \varepsilon e^{-P(|z|)}, \text{ где } x = \operatorname{Re} z.$$

При этом теорема перестает быть справедливой, если выполнены все ее условия, кроме последнего, т. е. когда

$$\int_0^{\infty} P(x) e^{-\frac{\pi}{h}x} dx = +\infty.$$

Аналогичную теорему можно доказать еще для одного класса множеств. Обозначим через  $D$  область, ограниченную логарифмическими спиралями  $r = r_1 e^{m\theta}$ ,  $r = r_2 e^{m\theta}$  ( $-\infty < \theta < +\infty$ ) и содержащую интервал  $(r_1, r_2)$ , причем  $m > 0$ ,  $0 < r_1 < r_2 < r_1 e^{2\pi m}$ .

Теорема 4. Пусть: а) континуум  $E$  расположен, начиная с некоторого места, в области  $\bar{D}$  и удовлетворяет условию В; б) функция  $f(z)$  непрерывна в конечных точках  $E$  и аналитична на множестве внутренних точек  $E$ ; в)  $P(r) \geq 0$  — любая неубывающая функция на полуоси  $[0, +\infty)$ , для которой

$$\int_1^{\infty} \frac{P(r)}{r^{1 + \frac{\pi}{\ln(r_2/r_1)}(m + \frac{1}{m})}} dr < +\infty.$$

Для любого наперед заданного  $\varepsilon > 0$  существует целая функция  $G(z)$ , удовлетворяющая на множестве  $E$  неравенству

$$|f(z) - G(z)| < \varepsilon e^{-P(|z|)}.$$

При этом теорема перестает быть справедливой, если выполнены все ее условия, кроме последнего, т. е. когда

$$\int_1^{\infty} \frac{P(r)}{r^{1 + \frac{\pi}{\ln(r_2/r_1)}(m + \frac{1}{m})}} dr = +\infty.$$

Доказательство теорем 1 — 4, как и доказательства теорем М. В. Келдыша, тесно связано с построением целой функции  $\omega(z)$ , не имеющей нулей на множестве  $E$  и убывающей там быстрее функции  $e^{-P(|z|)}$  при  $|z| \rightarrow \infty$ . Для построения требуемой целой функции  $\omega(z)$  мы используем метод М. В. Келдыша с внесением некоторых изменений в отдельные этапы его метода. При этом мы существенно опираемся на следующие леммы.

Лемма 1. Пусть  $\varphi(t) > 0$  — возрастающая функция с конечной производной  $\varphi'(t)$  на полуоси  $[0, +\infty)$  и  $t\varphi'(t)$  не убывает.

Существует непрерывная субгармоническая во всей плоскости функция  $h(z) > 0$  такая, что

$$\lim_{|z| \rightarrow \infty} \frac{h(z)}{\varphi(|z|)} = 1.$$

Лемма 2. Пусть  $P(t) \geq 0$  — неубывающая функция на полуоси  $[0, +\infty)$ , для которой

$$\int_1^{\infty} \frac{P(t)}{t^{1+\alpha}} dt < +\infty \quad (\alpha > 0).$$

На полуоси  $[0, +\infty)$  существует возрастающая функция  $\varphi(t) > 0$  с непрерывной производной  $\varphi'(t)$  такая, что:

- а)  $P(t) \leq \varphi(t)$  при  $0 \leq t < +\infty$ ;
- б)  $t\varphi'(t)$  не убывает на  $[0, +\infty)$ ;

$$\text{в) } \int_1^{\infty} \frac{\varphi(t)}{t^{1+\alpha}} dt < +\infty.$$

В заключение выражаю искреннюю благодарность моему учителю проф. М. М. Джрбашяну за постановку задачи и за руководство.

Ереванский государственный  
университет

Поступило  
18 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. В. Келдыш, ДАН, 47, № 4 (1945). <sup>2</sup> С. Н. Мергелян, Усп. матем. наук, 7, в. 2 (48) (1952). <sup>3</sup> М. М. Джрбашян, ДАН, 111, № 4 (1956).



Л. М. ГЛУСКИН

# ПОЛУГРУППЫ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ОТОБРАЖЕНИЙ

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 29 XII 1958)

Пусть  $\Omega$  — ограниченное замкнутое множество точек  $n$ -мерного евклидова пространства  $R_n$ , имеющее хотя бы одну внутреннюю точку\*. Настоящая заметка посвящена рассмотрению полугруппы  $S$  всех топологических отображений множества  $\Omega$  в себя.

1. Через  $\text{int } \Omega$  будем обозначать внутренность  $\Omega$  — наибольшее открытое множество, содержащееся в  $\Omega$ . Предполагается, что  $\text{int } \Omega \neq \emptyset$ . Каждой компоненте множества  $\text{int } \Omega$  припишем некоторый индекс  $i$  и будем ее обозначать через  $\Omega_i$ ; множество всех таких индексов  $i$  обозначим через  $I$ . Назовем рангом отображения  $a \in S$  мощность множества всех тех индексов  $i \in I$ , которые удовлетворяют условию  $a\Omega \cap \Omega_i \neq \emptyset$ . Обозначим через  $S_r^\beta$  множество всех таких отображений  $a \in S$ , для которых  $\text{rang } a \leq r$  и при  $a\Omega \cap \Omega_i \neq \emptyset$  найдется замкнутое  $\beta$ -связное подмножество  $\Omega_i' \subset \Omega_i$  такое, что  $a\Omega \cap \Omega_i' \subset \text{int } \Omega_i'$ . Из  $r \leq r', \gamma \leq \beta$  следует, что  $S_r^\gamma \subseteq S_{r'}^\beta$ . Если  $\delta$  — наибольшая из связностей компонент  $\Omega_i$ ,  $m$  — мощность множества  $I$ , то  $S_m^\delta$  является полугруппой всех гомеоморфных отображений множества  $\Omega$  в  $\text{int } \Omega$ . Непосредственно проверяется справедливость следующего утверждения:

*Множества  $S_r^\beta$  являются правыми идеалами полугруппы  $S$ , а множества  $S_r^\delta$  и  $S_1^\beta$  — ее двусторонними идеалами.*

В частности, все  $S_r^\beta$  являются полугруппами  $S$ .

2. Однозначное отображение  $\lambda$  полугруппы  $X$  в себя называется ее правым сдвигом, если для любых  $a, b \in X$  имеет место

$$a \cdot \lambda b = \lambda(ab).$$

Пусть

$$S_r^\beta = U_\nu L_\nu \tag{1}$$

наиболее дробное разложение полугруппы  $S_r^\beta$  на попарно непересекающиеся левые идеалы;  $f_\nu$  — произвольные элементы из  $S$ .

**Теорема 1.** *Отображение  $\lambda$  полугруппы  $S_r^\beta$  в себя тогда и только тогда является ее правым сдвигом, когда оно имеет вид*

$$\lambda a = af_\nu \quad (a \in L_\nu). \tag{2}$$

3. Пусть  $f$  — произвольный гомеоморфизм множества  $\Omega$  на себя. Отображение

$$\phi x = fx f^{-1} \quad (x \in S_r^\beta) \tag{3}$$

\* В пп. 7—8 на множество  $\Omega$  наложены дополнительные ограничения.

является, очевидно, изоморфизмом полугруппы  $S_r^\beta$ . Можно показать, что  $\phi S_r^\beta = S_r^\beta$  и, следовательно,  $\phi$  является автоморфизмом  $S_r^\beta$ .

Теорема 2. *Всякий автоморфизм  $\varphi$  полугруппы  $S_r^\beta$  имеет вид  $\varphi = \psi\lambda$ , где  $\psi$  — автоморфизм типа (3), а  $\lambda$  — автоморфизм полугруппы  $S_r^\beta$ , являющийся ее правым сдвигом.*

Для того чтобы правый сдвиг полугруппы  $S_r^\beta$  был ее автоморфизмом, необходимо, чтобы все гомеоморфизмы  $f_v$  в (2) отображали  $\Omega$  на себя, причем  $f_v \xi = \xi$  для любой точки  $\xi \in \text{int } \Omega$  (через  $\bar{A}$  здесь обозначено замыкание множества  $A$ ). В случае, когда  $\Omega = \text{int } \Omega$ , такой правый сдвиг  $\lambda$  является тождественным отображением полугруппы  $S_r^\beta$  на себя. Это дает следующую теорему:

Теорема 3. *Если  $\Omega = \text{int } \Omega$ , то всякий автоморфизм полугруппы  $S_r^\beta$  имеет вид (3).*

4. Доказательство теоремы 2 весьма громоздко, и ход его здесь будет изложен лишь в общих чертах.

Если  $a$  — любой элемент полугруппы  $S_r^\beta$ ,  $\xi$  — произвольная точка из  $\text{int } \Omega \setminus a\Omega$ , то найдутся такие элементы  $x, y \in S_r^\beta$ , что  $xa = ya$ ,  $x\xi \neq y\xi$ . Поэтому для выполнения соотношения  $b\Omega \subseteq a\Omega$  ( $a, b \in S_r^\beta$ ) необходимо и достаточно, чтобы при любых  $x, y \in S_r^\beta$  выполнялось условие

$$xa = ya \rightarrow xb = yb. \quad (4)$$

Пусть  $\varphi$  — произвольный автоморфизм полугруппы  $S_r^\beta$ . Пользуясь условием (4), можно доказать, что для любых элементов  $a, b \in S_r^\beta$

$$b\Omega \subseteq a\Omega \rightarrow (\varphi b)\Omega \subseteq (\varphi a)\Omega, \quad (5)$$

$$\text{int } (a\Omega \cap b\Omega) \neq \emptyset \rightarrow \text{int } [(\varphi a)\Omega \cap (\varphi b)\Omega] \neq \emptyset. \quad (6)$$

Для любой точки  $\xi \in \text{int } \Omega$  последовательность  $\{a_k\}_{k=1}^\infty$  элементов  $a_k \in S_r^\beta$  назовем сходящейся к точке  $\xi$ , если она удовлетворяет условиям:

$$\text{а) } \bigcap_{k=1}^\infty a_k \Omega = \xi;$$

$$\text{б) при любом } k \text{ в } S_r^\beta \text{ разрешимо относительно } x_k \text{ уравнение } a_k x_k = a_{k+1}.$$

Для каждой точки  $\xi \in \text{int } \Omega$  существует сходящаяся к ней последовательность  $\{a_k\}_{k=1}^\infty$ . Используя соотношения (5), (6), можно доказать следующее утверждение: если последовательность  $\{a_k\}_{k=1}^\infty$  сходится к некоторой точке  $\xi \in \text{int } \Omega$  и  $\varphi$  — автоморфизм полугруппы  $S_r^\beta$ , то последовательность  $\{\varphi a_k\}_{k=1}^\infty$  сходится к некоторой (единственной) точке  $f\xi \in \text{int } \Omega$ .

Оказывается, что отображение  $f$  является гомеоморфизмом множества  $\text{int } \Omega$  на себя, причем для любых  $\xi \in \text{int } \Omega$ ,  $a \in S_r^\beta$  имеет место соотношение

$$\xi \in \text{int } (a\Omega) \rightarrow f\xi \in \text{int } (\varphi a)\Omega.$$

Если  $a$  — любой элемент из  $S_r^\beta$ , то  $f$  можно (и притом однозначно) продолжать до гомеоморфизма  $f_a$  множества  $\Omega$  на себя так, что для любой точки  $\xi \in \Omega$

$$\varphi a(\xi) = f_a a f_a^{-1}(\xi).$$

Если  $x, y$  — любые элементы из одного идеала  $L_v$  в разложении (1), то можно показать, что  $f_x = f_y$ . Зафиксируем произвольный элемент



$a \in S_r^\beta$  и обозначим  $f_v = f_x^{-1} f_a$  ( $x \in L_v$ );  $f_v$  является гомеоморфизмом множества  $\Omega$  на себя, не зависящим от выбора элемента  $x \in L_v$ , причем  $f_v \xi = \xi$  для любой точки  $\xi \in \text{int } \bar{\Omega}$ . Так как  $x f_v \xi \in \text{int } \Omega$  для любых  $x \in S_r^\beta$ ,  $\xi \in \Omega$ , то  $f_v^{-1} x f_v(\xi) = x f_v(\xi)$ , и отображение

$$f_a^{-1} \cdot \varphi x \cdot f_a = x f_v \quad (x \in L_v)$$

полугруппы  $S_r^\beta$  является, в силу теоремы 1, ее правым сдвигом.

5. Введем на полугруппе  $S_1^1$  следующее бинарное отношение  $(^1) \rho$ :  $a \rho b$  ( $a, b \in S_1^1$ ) тогда и только тогда, когда существуют  $n$ -мерные элементы\*  $\Omega_a, \Omega_b \subset \text{int } \Omega$ , удовлетворяющие условиям:

а)  $a\Omega \subset \text{int } \Omega_a$ ,  $b\Omega \subset \text{int } \Omega_b$ ;

б) гомеоморфизм  $ba^{-1}$  множества  $\Omega_a$  на  $\Omega_b$  может быть продолжен до некоторого гомеоморфизма  $f$  множества  $\Omega_a$  на множество  $\Omega_b$ .

Кроме того, введем на  $S_1^1$  отношение  $\sigma_0$ :  $a\sigma_0 b$  тогда и только тогда, когда  $a \rho b$  и гомеоморфизм  $f$  в условии б) сохраняет ориентацию множества  $\Omega_a$ . Очевидно, что отношения  $\rho$  и  $\sigma_0$  рефлексивны. Обозначим через  $\rho_1$  и  $\sigma_1$  транзитивные замыкания  $(^1)$  отношений  $\rho$  и  $\sigma_0$ , через  $\Lambda$  — множество всех классов эквивалентности  $\rho$ . Пусть далее  $a\sigma_2 b$  ( $a, b \in S_1^1$ ) тогда и только тогда, когда  $a\Omega, b\Omega \subset \Omega_i$  при некотором  $i \in I$  (см. п. 1). Очевидно, что  $\sigma_2$  является эквивалентностью на  $S_1^1$ . Наконец, введем на полугруппе  $S$  следующее отношение  $\sigma$ :  $a\sigma b$  тогда и только тогда, когда  $a = b$  или  $a, b \in S_1^1$ ,  $a\sigma_1 b$  и  $a\sigma_2 b$ .

Эквивалентность  $\rho$  на полугруппе  $X$  называется стабильной  $(^2)$ , (иногда ее называют регулярной  $(^1)$ ), если для любых  $a, b, x \in X$   $a \rho b \rightarrow [(ax) \rho (bx), (xa) \rho (xb)]$ . Классы  $\bar{a}$  ( $a \in \bar{a}$ ), на которые стабильная эквивалентность разбивает полугруппу  $X$ , как известно  $(^1, ^3)$ , образуют полугруппу  $\bar{X} = X/\rho$  относительно действия  $\bar{a} \cdot \bar{b} = \overline{ab}$ , а отображение  $\varphi a = \bar{a}$  является гомоморфизмом  $X$  на  $\bar{X}$ .

6. Теорема 4. Отношение  $\sigma$  является стабильной эквивалентностью на полугруппе  $S$ . Фактор-полугруппа  $S/\sigma$  есть полугруппа с ядром  $(^4, ^5) S_1^1/\sigma$ , изоморфным вполне простой полугруппе  $(^6-7)$  без нуля

$$K = \bigcup_{i \in I} \bigcup_{\lambda \in \Lambda} \bigcup_{a \in G} (a, i\lambda) \quad (7)$$

над мультипликативной группой 2-го порядка  $G = \{1, -1\}$ .

(Множества  $I$  и  $\Lambda$  определены в пп. 1 и 5.)

Теорема 5. Полугруппа  $K$  является топологическим инвариантом множества  $\Omega$ .

Каждой вполне простой группе без нуля над группой  $G$  соответствует некоторая  $\Lambda I$ -матрица  $P$  с элементами из группы  $G$   $(^6-7)$ , определяющая  $K$  с точностью до изоморфизма. Обратно,  $K$  определяет класс  $\Lambda I$ -матриц над  $G$ , автоморфных  $P$   $(^6)$ , т. е. полученных из  $P$  перестановкой строк (столбцов) и умножением ее строк слева (столбцов справа) на произвольные элементы из  $G$ .

Из теоремы 5 следует, что класс матриц, автоморфных  $P$ , также является топологическим инвариантом множества  $\Omega$ . Матрица  $P$  позволяет делать некоторые выводы о структуре множества  $\Omega$  (в частности, о его связности, о множестве  $\Omega \setminus \text{int } \bar{\Omega}$  и т. д.).

7. Всюду в дальнейшем предполагается, что  $n = 1$  (т. е.  $\Omega$  является множеством точек на прямой  $R_1$ ), либо  $n = 2$  и  $\Omega \setminus \text{int } \bar{\Omega}$  состоит из конечного числа простых дуг Жордана и конечного числа изолированных

\* Множества, гомеоморфные замкнутому  $n$ -мерному шару.

точек. В этом случае можно показать (если  $\Omega \setminus \text{int } \Omega$  состоит из конечного числа попарно непересекающихся замкнутых жордановых кривых — см. <sup>(8)</sup>), что всякую гомеоморфную (изотопную) деформацию множества  $\Omega$  можно продолжить до гомеоморфной деформации некоторого  $n$ -мерного элемента  $E$  такого, что  $\Omega \subset \text{int } E$ . Каждый гомеоморфизм  $n$ -мерного элемента ( $n \leq 2$ ), сохраняющий его ориентацию, является гомеоморфной деформацией. Это дает возможность доказать следующие теоремы:

**Теорема 6.** *Отношения  $\sigma_0$  и  $\sigma_1$  на полугруппе  $S_1^1$  совпадают и являются отношением изотопии <sup>(9)</sup>. Отношения  $\rho$  и  $\rho_1$  на полугруппе  $S_1^1$  совпадают и являются отношением левой делимости ( $b$  делится слева на  $a$ , если в  $S_1^1$  есть элемент  $x$ , удовлетворяющий уравнению  $xa = b$ ).*

Из теоремы 6 следует, в частности, что отношение левой делимости в полугруппе  $S_1^1$  является эквивалентностью. Классы этой эквивалентности совпадают с левыми идеалами  $L_\nu$  разложения (1).

**Теорема 7.** *Идеалы  $L_\nu$  полугруппы  $S_1^1$  в разложении (1) являются минимальными левыми идеалами полугруппы  $S$ , а сама полугруппа  $S_1^1$  — минимальным двусторонним идеалом полугруппы  $S$ .*

**Теорема 8.** *Всякий автоморфизм полугруппы  $S$  является внутренним.*

8. Полугруппа (7) является объединением попарно непересекающихся групп  $(G, i\lambda) = \bigcup_{a \in G} (a, i\lambda)$ . Обозначим через  $A_{i\lambda}$  полный прообраз единицы группы  $(G, i\lambda)$  при естественном гомоморфизме  $\varphi$  полугруппы  $S$  на  $S/\sigma$ . Каждое из множеств  $A_{i\lambda}$  и  $L_\nu$  является полугруппой с левым делением (т. е. в них всегда разрешимо уравнение  $xa = b$ ).

**Теорема 9.** *Если множество  $\text{int } \Omega$  связно и  $\overline{\text{int } \Omega} = \Omega$ , то все полугруппы  $A_{i\lambda}$  просты <sup>(10, 11)</sup>. Обратно, если хотя бы одна из полугрупп  $A_{i\lambda}$  проста, то  $\text{int } \Omega$  связно и  $\overline{\text{int } \Omega} = \Omega$ .*

Заметим, что в этом случае множество  $I$  состоит из одного элемента.

**Теорема 10.** *Гомоморфизм  $\varphi$  полугруппы  $S$  (п. 6) является общим наибольшим делителем <sup>(3)</sup> всех отличных от изоморфизма гомоморфизмов полугруппы  $S$ , а индуцируемый им гомоморфизм полугруппы  $S_1^1$  на  $S_1^1/\sigma$  — общим наибольшим делителем всех гомоморфизмов  $S_1^1$  на вполне простые полугруппы.*

Ворошиловский горно-металлургический институт

Поступило  
21 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. Dubreil, Algèbre, Paris, 1954. <sup>2</sup> В. В. Вагнер, Матем. сборн., **32** (74), № 3, 545 (1953). <sup>3</sup> Е. С. Ляпин, Изв. АН СССР, сер. матем., **14**, № 2, 179 (1950). <sup>4</sup> А. К. Сушкевич, Теория обобщенных групп, Харьков — Киев, 1937. <sup>5</sup> A. H. Clifford, Am. J. Math., **70**, № 3, 521 (1948). <sup>6</sup> D. Rees, Proc. Cambridge Phil. Soc., **36**, № 4, 387 (1940). <sup>7</sup> Л. М. Глускин, Матем. сборн., **47** (89), № 1, 155 (1959). <sup>8</sup> В. Керékjártó, Vorlesungen über Topologie, Berlin, 1923. <sup>9</sup> Г. Зейферт, В. Трельфалль, Топология, М.—Л., 1938. <sup>10</sup> Е. С. Ляпин, Изв. АН СССР, сер. матем., **14**, № 3, 275 (1950). <sup>11</sup> Л. М. Глускин, ДАН, **103**, № 1, 5 (1955).



Е. ГОЛОД

## О КОЛЬЦЕ КОГОМОЛОГИЙ КОНЕЧНОЙ $p$ -ГРУППЫ

(Представлено академиком П. С. Александровым 31 XII 1958)

Пусть  $G$  — конечная  $p$ -группа;  $R$  — произвольное ассоциативное и коммутативное кольцо, в котором  $G$  действует как группа кольцевых автоморфизмов. Тогда, как известно <sup>(1)</sup>, в группе когомологий  $H(G, R)$  можно ввести мультипликативную структуру, превращающую ее в ассоциативное кольцо со следующим условием антикоммутативности: если  $\xi, \eta$  — однородные классы когомологий размерности  $p, q$ , то

$$\xi \cup \eta = (-1)^{pq} \eta \cup \xi.$$

Поэтому в случае, когда характеристика кольца  $R$  отлична от 2, квадраты нечетномерных классов равны 0.

В настоящей заметке рассматривается вопрос о конечности числа образующих в кольце  $H(G, R)$  в случае, когда  $R$  есть либо кольцо  $Z$  целых чисел, либо кольцо  $Z_{p^\alpha}$  вычетов по модулю  $p^\alpha$  ( $\alpha > 0$ ), причем  $G$  действует в этих кольцах тождественно. Оказывается, что справедлива следующая теорема.

**Теорема 1.** *Кольца когомологий  $H(G, Z)$  и  $H(G, Z_{p^\alpha})$  имеют конечное число образующих.*

Пусть  $K$  — циклический нормальный делитель, лежащий в центре группы  $G$ .

**Теорема 2.** *Спектральная последовательность Хокшилда — Серра <sup>(2)</sup> для  $(G, K, Z_p)$  стабилизируется, т. е. для достаточно большого номера  $r$   $E_r = E_{r+1} = \dots = E_\infty$ .*

Как указал автору И. Р. Шафаревич, теорема 1 позволяет дать положительный ответ на следующий вопрос <sup>(3)</sup>: будет ли рациональной функция Пуанкаре  $R_G(t)$  алгебры  $H(G, Z_p)$ ?

Доказательство теоремы 1 ведется индукцией по порядку группы. Предполагая, что конечность числа образующих в алгебре  $H(G', Z_p)$  установлена, если порядок  $G'$  меньше порядка  $G$ , покажем, что для группы  $G$  справедлива теорема 2. Второй член  $E_2$  спектральной последовательности есть тензорное произведение <sup>(4)</sup>

$$E_2 = H(G/K, Z_p) \otimes H(K, Z_p).$$

Если  $p$  нечетно, то алгебра  $H(K, Z_p)$  имеет две образующих  $\eta$  и  $\xi$  размерности 1 и 2, не связанных никакими соотношениями (кроме всегда выполняющихся соотношений антикоммутативности). Если  $p = 2$ , то  $H(K, Z_2)$  есть алгебра многочленов от одной образующей  $\eta$  размерности 1. В дальнейшем будет предполагаться, что  $p \neq 2$ . Чтобы получить доказательство для случая  $p = 2$ , во все рассуждения нужно внести очевидные изменения.

Алгебра  $H(G/K, Z_p)$  имеет конечное число образующих по индуктивному предположению, а потому в ней выполнено условие обрыва цепей делителей.

Пусть  $\gamma$  — образ фундаментального класса расширения

$$1 \rightarrow K \rightarrow G \rightarrow G/K \rightarrow 1$$

при гомоморфизме  $\eta: K \rightarrow Z_p$ . Тогда, как известно <sup>(2)</sup>,

$$d_2 \eta = -\gamma.$$

Покажем, что классы когомологий  $\xi, \xi^p, \dots, \xi^{p^k}, \dots \in H(K, Z_p)$  трансгрессивны, т. е. что

$$d_2 \xi^{p^k} = \dots = d_{2p^k} \xi^{p^k} = 0, \quad k = 0, 1, \dots$$

Во-первых,  $\xi$  можно взять так, чтобы  $\beta \eta = \xi$ , где  $\beta$  — гомоморфизм Бокштейна. Далее,  $\xi^{p^k} = \mathcal{P}^{p^{k-1}} \xi^{p^{k-1}}$ , где  $\mathcal{P}^s$  означает приведенную степень Стиррода <sup>(5)</sup>. Поскольку класс  $\eta$  трансгрессивен, а стирродовские степени перестановочны с трансгрессией, то классы  $\xi, \xi^p, \dots, \xi^{p^k}, \dots$  трансгрессивны и их образы при трансгрессии выражаются следующим образом:

$$\tau \xi^{p^k} = \mathcal{P}^{p^{k-1}} \tau \xi^{p^{k-1}}, \quad \tau \xi = -\beta \eta.$$

В нижней строчке  $E_r$ , где помещаются члены с дополнительной степенью 0, находится фактор-кольцо кольца  $H(G/K, Z_p)$  по некоторому идеалу.

Гомоморфизм  $d_{2p^k+1}$  добавляет к этому идеалу  $\tau \xi^{p^k}$ . Таким образом, в  $H(G/K, Z_p)$  получается возрастающая цепочка идеалов, которая на некотором шаге стабилизируется. Это означает, что при достаточно большом  $k$   $d_{2p^k+1} \xi^{p^k} = 0$ . С другой стороны, из устройства второго члена спектральной последовательности и из трансгрессивности класса  $\xi^{p^k}$  непосредственно видно, что при  $r \leq 2p^k + 1$  любой элемент в  $E_r$  представляется в виде произведения некоторой степени класса  $\xi^{p^k}$  и элемента имеющего дополнительную степень  $< 2p^k$ . Это показывает, что если  $d_{2p^k+1} \xi^{p^k} = 0$ , то при  $r \geq 2p^k + 1$   $d_r \equiv 0$ , а это означает, что  $E_{2p^k+1} = E_{2p^k+2} = \dots = E_\infty$ . Теорема 2 доказана.

Теорема 1 для алгебры  $H(G, Z_p)$  получается из теоремы 2 непосредственно с помощью следующих двух лемм.

**Лемма 1.** Пусть  $C = \sum_{i=0}^{\infty} C^i$  — градуированная алгебра над кольцом вычетов по модулю  $m$  с дифференциалом  $d: C^i \rightarrow C^{i+1}$ , имеющая конечное число образующих. Ее производная алгебра  $H(C)$  также имеет конечное число образующих.

Пусть  $\eta_1, \dots, \eta_k; \xi_1, \dots, \xi_l$  — образующие алгебры  $C$  соответственно нечетной и четной размерности. Заставим действовать в алгебре  $C$  кольцо многочленов  $Z_m[x_1, \dots, x_l]$  следующим образом:

$$f(x_1, \dots, x_l) c = f(\xi_1^m, \dots, \xi_l^m) c, \quad \text{где } c \in C, f \in Z_m[x_1, \dots, x_l].$$

Как  $Z_m[x_1, \dots, x_l]$ -модуль  $C$  имеет конечное число образующих. Так как  $d\xi_j^m = 0$ , то умножение на элементы из  $Z_m[x_1, \dots, x_l]$  перестановочно с дифференцированием. Следовательно, подкольцо циклов является  $Z_m[x_1, \dots, x_l]$ -подмодулем в  $C$ , а потому также имеет конечное число образующих.

**Замечание.** Утверждение леммы несправедливо для алгебр характеристики 0, как показывает пример алгебры, являющейся тензорным произведением внешней алгебры с образующими  $\eta_1, \eta_2$  размерности 1



алгебры многочленов от образующих  $\xi_1, \xi_2$  размерности 2, в которой дифференцирование задано следующим образом:  $d\xi_1 = d\eta_1 = 0, d\eta_2 = \eta_1\eta_2, d\xi_2 = \eta_1\xi_1$ .

Лемма 2. Пусть  $A = \sum_{p=0}^{\infty} A^p$  — градуированная алгебра, в которой задана убывающая фильтрация

$$A^p = A^{0,p} \supseteq A^{1,p-1} \supseteq \dots \supseteq A^{p,0} \supseteq 0.$$

Образуем присоединенную алгебру  $G(A) = \sum_{j,i} A^{j,i} / A^{j+1,i-1}$ , в которой умножение задается обычным способом:

пусть  $\bar{a}_1 \in A^{i_1,i_1} / A^{i_1+1,i_1-1}$ ;  $\bar{a}_2 \in A^{i_2,i_2} / A^{i_2+1,i_2-1}$ ,  $a_1, a_2$  — произвольные представители смежных классов  $\bar{a}_1$  и  $\bar{a}_2$  в  $A^{i_1,i_1}$  и  $A^{i_2,i_2}$ , тогда  $a_1 a_2 \in A^{i_1+i_2,i_1+i_2}$ ; если  $\bar{a}_1 \bar{a}_2$  — смежный класс элемента  $a_1 a_2$  в  $A^{i_1+i_2,i_1+i_2} / A^{i_1+i_2+1,i_1+i_2-1}$ , то полагаем  $\bar{a}_1 \bar{a}_2 = \overline{a_1 a_2}$ .

Утверждение заключается в том, что если алгебра  $G(A)$  имеет конечное число образующих, то и алгебра  $A$  обладает тем же свойством.

Доказательство очевидно: в качестве образующих алгебры  $A$  можно взять представителей образующих алгебры  $G(A)$  в их смежных классах.

Итак, в алгебре  $H(G, Z_p)$  имеется конечное число образующих. Конечность числа образующих в  $H(G, Z_{p^\alpha})$  доказывается индукцией по  $\alpha$ .

Точная последовательность групп коэффициентов

$$0 \rightarrow Z_p \rightarrow Z_{p^\alpha} \rightarrow Z_{p^{\alpha-1}} \rightarrow 0$$

производит точную последовательность когомологий:

$$\begin{array}{ccc} H(G, Z_{p^\alpha}) & \xrightarrow{j} & H(G, Z_{p^{\alpha-1}}) \\ & \searrow i & \swarrow \delta \\ & H(G, Z_p) & \end{array}$$

Покажем прежде всего, что  $\text{Im } j = \text{Ker } \delta$  имеет конечное число образующих. Пусть  $j_{\alpha-1}: H(G, Z_{p^{\alpha-1}}) \rightarrow H(G, Z_p)$ . Заметим, что  $Z_p$  как идеал в  $Z_{p^\alpha}$  имеет нулевое умножение. Однако в дальнейшем под умножением в  $H(G, Z_p)$  всегда будет подразумеваться обычное умножение. Тогда, если  $\xi^p, \eta^q \in H(G, Z_{p^{\alpha-1}})$ , то

$$\delta(\xi^p \cup \eta^q) = \delta\xi^p \cup j_{\alpha-1}\eta^q + (-1)^p j_{\alpha-1}\xi^p \cup \delta\eta^q.$$

Отсюда видно, что образующие  $H(G, Z_{p^{\alpha-1}})$  четной размерности в степени  $p$  принадлежат ядру  $\delta$ . Поэтому рассуждение, аналогичное использованному при доказательстве леммы 1, показывает, что  $\text{Ker } \delta$  имеет конечное число образующих, а также, что  $H(G, Z_{p^{\alpha-1}})$  как модуль над  $\text{Ker } \delta$  имеет конечный тип.

Таким образом, в кольце  $H(G, Z_{p^\alpha})$  имеется идеал  $\text{Im } i$  с нулевым умножением, фактор-кольцо по которому, изоморфное  $\text{Ker } \delta$ , имеет конечное число образующих. Поэтому для доказательства конечности числа образующих в  $H(G, Z_{p^\alpha})$  достаточно установить, что идеал  $\text{Im } i$ , как модуль над кольцом  $H(G, Z_{p^\alpha})$ , имеет конечный тип.

Пусть  $j_\alpha: H(G, Z_{p^\alpha}) \rightarrow H(G, Z_p)$ . Снабдим  $H(G, Z_p)$  структурой  $H(G, Z_{p^\alpha})$ -модуля, положив для  $\zeta \in H(G, Z_p)$ ,  $\xi \in H(G, Z_{p^\alpha})$   $\xi \cdot \zeta = j_\alpha(\xi) \cup \zeta$ . Гомоморфизм  $i$  является тогда  $H(G, Z_{p^\alpha})$ -гомоморфизмом. Поэтому достаточно показать, что  $H(G, Z_p)$  имеет конечный тип над  $H(G, Z_{p^\alpha})$ . Это

делается индукцией по  $\alpha$ . Имеем  $j_\alpha = j_{\alpha-1} \circ j$ . По индуктивному предположению,  $H(G, Z_p)$  имеет конечный тип над  $\text{Im } j_{\alpha-1}$ . В свою очередь,  $H(G, Z_{p^{\alpha-1}})$  имеет конечный тип над  $\text{Im } j$ . Следовательно,  $H(G, Z_p)$  имеет конечный тип над  $H(G, Z_{p^\alpha})$ .

Таким образом,  $H(G, Z_{p^\alpha})$  есть кольцо с конечным числом образующих при любом  $\alpha > 0$ . Конечность числа образующих в  $H(G, Z)$  получается из этого немедленно.

Пусть  $p^\alpha$  — порядок группы  $G$ . Точная последовательность групп коэффициентов

$$0 \rightarrow p^\alpha Z \rightarrow Z \rightarrow Z_{p^\alpha} \rightarrow 0$$

производит точную последовательность когомологий

$$0 \rightarrow H(G, Z) \xrightarrow{j} H(G, Z_{p^\alpha}) \xrightarrow{\delta} H(G, Z) \rightarrow 0.$$

Произведение  $j \circ \delta = \beta$  есть гомоморфизм Бокштейна. Так как  $j$  монотонно, то  $\text{Ker } \beta = \text{Ker } \delta = \text{Im } j$ . Но гомоморфизм Бокштейна является дифференцированием в кольце когомологий  $H(G, Z_{p^\alpha})$ , а потому из леммы 1 следует, что его ядро, т. е.  $H(G, Z)$ , является кольцом с конечным числом образующих. Теорема 1 доказана.

Чтобы доказать рациональность функции Пуанкаре алгебры  $H(G, Z_p)$ , нужно воспользоваться следующим утверждением, сообщенным мне И. Р. Шафаревичем.

*Произвольный модуль конечного типа над кольцом многочленов от конечного числа переменных имеет рациональную функцию Пуанкаре.*

Пусть  $A = \sum A^p$  — градуированный модуль над кольцом многочленов  $\Lambda[x_1, \dots, x_n]$ . Доказательство ведется индукцией по числу переменных  $x_1, \dots, x_n$ . Если это число равно 0, то  $A$  есть конечномерное векторное пространство над полем  $\Lambda$  и его функция Пуанкаре есть многочлен.

Пусть  $N$  — подмодуль в  $A$ , состоящий из элементов  $a \in A$  таких, что  $x_n a = 0$ . Тогда можно записать точную последовательность

$$0 \rightarrow N^p \rightarrow A^p \rightarrow A^{p+r} \rightarrow A^{p+r} / x_n A^p \rightarrow 0,$$

где  $r = \deg x_n$ . Для размерностей этих векторных пространств получаем

$$\dim N^p - \dim A^p + \dim A^{p+r} - \dim (A^{p+r} / x_n A^p) = 0.$$

Умножая на  $t^{p+r}$  и складывая, получим

$$t^r (f_N(t)) - t^r (f_A(t)) + f_A(t) - P_1(t) - f_{A/x_n A}(t) + P_2(t) = 0,$$

где  $P_1(t)$  и  $P_2(t)$  — некоторые многочлены. Так как  $N$  и  $A / x_n A$  являются модулями конечного типа над  $\Lambda(x_1, \dots, x_{n-1})$ , то  $f_N(t)$  и  $f_{A/x_n A}(t)$  — рациональные функции. Итак,  $f_A(t) = \frac{R(t)}{1-t^r}$ , где  $R(t)$  — рациональная функция. Таким образом,  $R_G(t)$  есть рациональная функция со знаменателем  $\prod (1-t^{r_i})$ , где  $r_i$  — размерности четномерных образующих алгебры  $H(G, Z_p)$ .

Настоящая работа выполнена под руководством И. Р. Шафаревича, которому я выражаю искреннюю благодарность за ценные советы и указания.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Cartan, Séminaire de Topologie algébrique de l'Ec. Norm. Sup., Paris, 1950—1951 (polycopiées). <sup>2</sup> J.-P. Serre, G. Hochschild, Trans. Am. Math. Soc., **74**, 110 (1953). <sup>3</sup> А. И. Кострикин, И. Р. Шафаревич, ДАН, **116**, 1066 (1957). <sup>4</sup> J.-P. Serre, Ann. Math., **54**, 425 (1951). <sup>5</sup> N. Steenrod, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **39**, 217 (1953).



Академик АН АрмССР М. М. ДЖРБАШЯН

# РАЗЛОЖЕНИЕ МЕРОМОРФНЫХ ФУНКЦИЙ В ОБОБЩЕННЫЙ РЯД МАКЛОРЕНА

В настоящей заметке приводится построение обобщенного аппарата ряда Маклорена для представления мероморфных на всей плоскости функций с заданным множеством полюсов.

1°. Введем сначала некоторые предварительные обозначения и формулы. Пусть  $\{a_k\}$  ( $|a_k| > 1$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots$ ) — произвольная последовательность комплексных чисел, нумерованных в порядке возрастания их модулей и удовлетворяющих условию

$$\lim_{k \rightarrow \infty} |a_k| = \infty. \quad (1)$$

Обозначим через  $R\{a_k\}$  класс функций  $\Phi(z)$ , мероморфных на всей плоскости  $z$ , все полюсы которых расположены на последовательности точек  $\{a_k\}$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ), причем, если  $a_r$  является полюсом для функции  $\Phi(z)$ , то его кратность не превышает кратности точки  $a_r$  в числовой последовательности  $\{a_k\}$ .

Обозначая  $\alpha_k = 1/\bar{a}_k$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ), введем ассоциированную с  $\{a_k\}$  последовательность комплексных чисел  $\{\alpha_k\}$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ), расположенных внутри единичного круга  $|z| < 1$ , нумерованных в порядке убывания их модулей и удовлетворяющих условию  $\lim_{k \rightarrow \infty} |\alpha_k| = 0$ .

В дальнейшем более удобно взамен класса  $R\{a_k\}$  говорить о классе мероморфных функций  $R\{1/\bar{\alpha}_k\}$ , где  $\alpha_k = 1/\bar{a}_k$ .

Рассмотрим систему рациональных функций с полюсами в точках  $a_k = 1/\bar{\alpha}_k$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ):

$$\varphi_0(z) = \left( \frac{1 - |\alpha_0|^2}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{1 - \bar{\alpha}_0 z}, \quad (2)$$

$$\varphi_n(z) = \left( \frac{1 - |\alpha_n|^2}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{1 - \bar{\alpha}_n z} \prod_{k=0}^{n-1} \frac{z - \alpha_k}{1 - \bar{\alpha}_k z} \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Эта система функций при произвольной последовательности  $\{\alpha_k\}$  ( $|\alpha_k| < 1$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots$ ) ортонормальна на единичной окружности в смысле

$$\int_{|\zeta|=1} \varphi_n(\zeta) \overline{\varphi_m(\zeta)} d\zeta = \begin{cases} 0, & n \neq m \\ 1, & n = m \end{cases} \quad (n, m = 0, 1, 2, \dots), \quad (3)$$

в чем легко убедиться простым вычислением <sup>(1, 2)</sup>.

2°. Теорема. Пусть  $\Phi(z)$  — мероморфная функция из класса  $R\{1/\bar{\alpha}_k\}$ . Тогда имеет место разложение

$$\Phi(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(z), \quad c_n = \int_{|\zeta|=1} \Phi(\zeta) \overline{\varphi_n(\zeta)} d\zeta \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (4)$$

равномерно и абсолютно сходящееся в любой ограниченной и замкнутой области, не содержащей точек последовательности  $\{1/\bar{\alpha}_k\}$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ).

Для коэффициентов  $\{c_n\}$  разложения (4) справедлива также формула

$$c_n = \frac{\sqrt{(1-|\alpha_n|^2)(1-|\alpha_{n+1}|^2)}}{2\pi i} \int_{|\zeta|=R} \Phi(\zeta) \frac{d\zeta}{(1-\bar{\alpha}_n\zeta)(1-\bar{\alpha}_{n+1}\zeta)\varphi_{n+1}(\zeta)} \quad (5)$$

$$(n = 0, 1, 2, \dots),$$

где для данного  $n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ )  $R$  — любое число из подходящим образом выбранного интервала  $(|\alpha_0|, l_n)$ .

Доказательство. Если  $\Phi(z)$  — произвольная функция из класса  $H_2$  Рисса внутри  $|z| < 1$ , то разложение (4) сходится к  $\Phi(z)$  в среднем на окружности  $|z| = 1$ , и равномерно в любой замкнутой части круга  $|z| < 1$ .

Из определения системы функций  $\{\varphi_n(z)\}$  следует, что коэффициенты разложения (4) можно записать также в виде

$$c_n = \frac{1}{i} \int_{|\zeta|=1} \Phi(\zeta) \left( \frac{1-|\alpha_n|^2}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\zeta-\alpha_n} \prod_{k=0}^{n-1} \frac{1-\bar{\alpha}_k\zeta}{\zeta-\alpha_k} d\zeta \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (6)$$

Для данного  $n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) число  $l_n$  определим таким образом:  $l_n = 1/|\alpha_n|$ , если  $|\alpha_n| < |\alpha_{n-1}|$ ;  $l_n = 1/|\alpha_{n-p}|$ , если  $|\alpha_n| = |\alpha_{n-1}| = \dots = |\alpha_{n-p+1}| < |\alpha_{n-p}| \leq |\alpha_0|$  и, наконец,  $l_n = 1/|\alpha_0|$ , если  $|\alpha_n| = |\alpha_{n-1}| = \dots = |\alpha_0|$ .

Из способа выбора числа  $l_n$  следует, что подынтегральная функция в (6) не имеет особых точек в кольце  $|\alpha_0| < |\zeta| < l_n$ , поэтому формулу (6) можно записать также в виде

$$c_n = \frac{1}{i} \int_{|\zeta|=R} \Phi(\zeta) \left( \frac{1-|\alpha_n|^2}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\zeta-\alpha_n} \prod_{k=0}^{n-1} \frac{1-\bar{\alpha}_k\zeta}{\zeta-\alpha_k} d\zeta, \quad (7)$$

где  $R$  ( $|\alpha_0| < R < l_n$ ) любое. Из определения функции  $\varphi_{n+1}(\zeta)$  и из (7) легко вытекает формула (5) теоремы.

Обозначим через  $K(R, |\alpha_0|)$  область замкнутого кольца  $1/2(1+|\alpha_0|) \leq |z| \leq R$ , где  $R > |\alpha_0|^{-1}$  произвольно и выбрано лишь так, чтобы на окружности  $|z| = R$  не оказались точки последовательности  $\{1/\bar{\alpha}_k\}$ .

Выберем целое число  $p = p(R) \geq 0$  таким образом, чтобы при  $k \geq p$  имели  $|\alpha_k| < R^{-1}$ ; тогда функции  $\frac{z-\alpha_k}{1-\bar{\alpha}_k z}$  ( $k \geq p$ ) не будут иметь ни нулей, ни полюсов в кольце  $K(R, |\alpha_0|)$ .

Заметим теперь, что когда  $z \in K(R, |\alpha_0|)$  и  $k \geq p$ ,

$$\left| \frac{\alpha_k}{z} \right| \leq \frac{2|\alpha_k|}{1+|\alpha_0|} < R|\alpha_k| < 1, \quad |\bar{\alpha}_k z| \leq |\alpha_k|R < 1,$$

откуда следуют оценки

$$|z-\alpha_k| \leq |z| \left( 1 + \left| \frac{\alpha_k}{z} \right| \right) \leq |z| \left( 1 + \frac{2|\alpha_k|}{1+|\alpha_0|} \right) < |z| \exp \left\{ \frac{2|\alpha_k|}{1+|\alpha_0|} \right\},$$

$$|1-\bar{\alpha}_k z| \leq (1+|\alpha_k|R) < \exp \{R|\alpha_k|\}; \quad (8)$$

\* В общем случае, когда точки  $\{\alpha_k\}$  могут сгущаться к окружности  $|z| = 1$ , для справедливости этого утверждения необходима и достаточна расходимость ряда  $\sum_{k=0}^{\infty} (1-|\alpha_k|) = +\infty$  (см. (1)).



$$|z - \alpha_k| \geq |z| \left(1 - \left|\frac{\alpha_k}{z}\right|\right) \geq |z| \left(1 - \frac{2|\alpha_k|}{1 + |\alpha_0|}\right),$$

$$|1 - \bar{\alpha}_k z| \geq (1 - |\alpha_k| |z|) \geq (1 - R |\alpha_k|). \quad (9)$$

Имея в виду теперь очевидное неравенство  $1 - x \geq e^{-4x}$ ,  $0 \leq x \leq 1/4$ , и в случае надобности выбирая число  $p_1 \geq p$  из условия  $R |\alpha_k| \leq 1/4$ ,  $k \geq p_1$ , из оценок (9) получим при  $z \in K(R, |\alpha_0|)$ ,  $k \geq p_1$ :

$$|z - \alpha_k| \geq |z| \exp \left\{ -\frac{8|\alpha_k|}{1 + |\alpha_0|} \right\}, \quad |1 - \bar{\alpha}_k z| \geq \exp \{-4R |\alpha_k|\}. \quad (9')$$

Собирая вместе полученные оценки (8) и (9), заключаем, что при  $z \in K(R, |\alpha_0|)$

$$|z|^{n-p} A_1(R) \exp \left\{ B_1(R) \sum_{k=p}^{n-1} |\alpha_k| \right\} \leq \left| \prod_{k=p}^{n-1} \frac{z - \alpha_k}{1 - \bar{\alpha}_k z} \right| \leq$$

$$\leq |z|^{n-p} A_1(R) \exp \left\{ B_2(R) \sum_{k=p}^{n-1} |\alpha_k| \right\}, \quad n \geq p+1, \quad (10)$$

где  $A_{1,2}(R)$  и  $B_{1,2}(R)$  — положительные постоянные, не зависящие от  $n$ .

По условию теоремы  $\lim_{k \rightarrow \infty} |\alpha_k| = 0$ , следовательно, имеем также

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=0}^{n-1} |\alpha_k| = 0,$$

откуда и из оценок (10) следует, что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left| \prod_{k=p}^{n-1} \frac{z - \alpha_k}{1 - \bar{\alpha}_k z} \right|^{1/n} = |z|, \quad (11)$$

притом равномерно в области  $K(R, |\alpha_0|)$ .

Пусть теперь  $R_1 > |\alpha_0|^{-1}$  — другое произвольное, но фиксированное число. Из определения чисел  $l_n$  следует, что

$$l_n > R_1 \quad \text{при } n \geq r = r(R_1). \quad (12)$$

Поэтому формулу (7) можно записать также в виде

$$c_n = \frac{1}{i} \int_{|\zeta|=R_1} \Phi(\zeta) \left( \frac{1 - |\alpha_n|^2}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\zeta - \alpha_n} \prod_{k=0}^{n-1} \frac{1 - \bar{\alpha}_k \zeta}{\zeta - \alpha_k} d\zeta, \quad n \geq r. \quad (7')$$

Из выбора чисел  $l_n$  и из (12) следует, что в замкнутом круге  $|\zeta| \leq R_1$  нет точек последовательности  $\{1/\bar{\alpha}_k\}$  ( $k \geq r$ ). Поэтому по формуле (11) будем иметь

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left| \prod_{k=r}^{n-1} \frac{1 - \bar{\alpha}_k \zeta}{\zeta - \alpha_k} \right|^{1/n} = \frac{1}{R_1} \quad \text{при } |\zeta| = R_1. \quad (13)$$

С другой стороны, функция

$$\Psi_r(\zeta) = \frac{\Phi(\zeta)}{\zeta - \alpha_n} \prod_{k=0}^{r-1} \frac{1 - \bar{\alpha}_k \zeta}{\zeta - \alpha_k}$$

непрерывна на окружности  $|\zeta| = R_1$  и, следовательно,

$$\max_{|\zeta|=R_1} |\Psi_r(\zeta)| \leq M_r(R_1), \quad (14)$$

где  $M_r(R_1)$  — постоянная, не зависящая от  $n \geq r$ .

Из (7'), (14) и (13) будем иметь

$$\overline{\lim} \sqrt[n]{|c_n|} \leq \frac{1}{R_1},$$

и так как  $R_1 > |\alpha_0|^{-1}$  было произвольным, то

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|c_n|} = 0. \quad (15)$$

Выберем теперь достаточно малое число  $\varepsilon = \varepsilon(R) > 0$  таким образом, чтобы кружки радиуса  $\varepsilon$  с центрами в точках  $\{1/\alpha_k\}$  ( $k = 0, 1, \dots, p-1$ ) попарно и с границей кольца  $K(R, |\alpha_0|)$  не пересекались. Обозначим через  $K^{(p)}(R, |\alpha_0|)$  замкнутую область, получающуюся из кольца  $K(R, |\alpha_0|)$  после выкидывания из него всех указанных кружков. Ясно, что в замкнутой об-

ласти  $K^{(p)}(R, |\alpha_0|)$  функция  $\frac{1}{1 - \alpha_n z} \prod_{k=0}^{p-1} \frac{z - \alpha_k}{1 - \bar{\alpha}_k z}$ ,  $n \geq p$ , не имеет ни нулей, ни полюсов. Заметив, что при  $n \geq p$  по (9)  $|1 - \bar{\alpha}_n z| \geq 1 - R|\alpha_p|$ , отсюда заключаем, что существуют положительные постоянные  $m_p^{(1)}(R)$  и  $m_p^{(2)}(R)$ , не зависящие от  $n \geq p$  и такие, что

$$0 < m_p^{(1)}(R) \leq \left| \left( \frac{1 - |\alpha_k|^2}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{1 - \alpha_n z} \prod_{k=0}^{p-1} \frac{z - \alpha_k}{1 - \bar{\alpha}_k z} \right| \leq m_p^{(2)}(R) \quad (16)$$

при  $n \geq p$ ,  $z \in K^{(p)}(R, |\alpha_0|)$ .

Из формулы (11) и из оценок (16) заключаем, что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|\varphi_n(z)|} = |z|, \quad (17)$$

притом равномерно в каждой замкнутой области вида  $K^{(p)}(R, |\alpha_0|)$  ( $R > |\alpha_0|^{-1}$ ).

Из предельных равенств (15) и (17) следует, что ряд

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(z) \quad (18)$$

абсолютно и равномерно сходится в каждой области вида  $K^{(p)}(R, |\alpha_0|)$ . Это имеет место также и на окружности  $|z| = 1/2(1 + |\alpha_0|)$ , входящей в состав границы области  $K^{(p)}(R, |\alpha_0|)$  при любом  $R > |\alpha_0|^{-1}$ . Отсюда легко следует<sup>(3)</sup> абсолютная и равномерная сходимость разложения (18) и в замкнутом круге  $|z| \leq 1/2(1 + |\alpha_0|)$ .

Резюмируя, приходим к заключению, что разложение (18) равномерно и абсолютно сходится в любом круге  $|z| \leq R$  после выкидывания из него произвольно малых кружков с центрами в точках  $\{1/\alpha_k\}$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ). Но при  $|z| < 1$  ряд (18), как уже было показано выше, представляет функцию  $\Phi(z)$ , поэтому из принципа аналитического продолжения следует, что теорема полностью доказана.

Заметим, что в случае, когда  $\Phi(z)$  — целая функция (т. е. когда все полосы исчезают в бесконечности), можно положить  $\alpha_k = 0$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ), тогда мы получим классическую теорему теории функций о разложимости целых функций в ряд Маклорена, равномерно и абсолютно сходящийся на всей плоскости  $z$ .

Поступило  
17 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. L. Walsh, Interpolation and Approximation by Rational Functions, § 9.1 and § 10, 7, N. Y., 1935. <sup>2</sup> М. М. Джрбашян, Изв. АН АрмССР, 9, № 7 (1956).  
<sup>3</sup> Г. Поля, Г. Сеге, Задачи и теоремы из анализа, 1, отд. III, задачи 302, М., 1956.



И. А. ИБРАГИМОВ

# НЕКОТОРЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ ТЕОРЕМЫ ДЛЯ СТАЦИОНАРНЫХ В УЗКОМ СМЫСЛЕ ВЕРОЯТНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 8 I 1959)

Пусть  $\{x_j\}$ ,  $-\infty < j < \infty$ , — стационарный в узком смысле процесс с дискретным, принимающим все целые значения, временем. Нас будет интересовать предельное поведение функций распределения сумм

$$S_n = \frac{x_0 + x_1 + \dots + x_{n-1}}{B_n} - A_n,$$

где  $A_n$  и  $B_n$  — нормирующие постоянные.

По-видимому, интересные результаты в этом направлении можно получить, лишь если наложить на наш процесс некоторые ограничения, заключающиеся, грубо говоря, в независимости начал и концов процесса. Мы, в частности, ограничиваемся рассмотрением процессов, удовлетворяющих одному из следующих требований:

$$\sup_{B \in \mathcal{M}_{k+l}^{\infty}} |\mathbf{P}\{B | \mathcal{M}_{-\infty}^l\} - \mathbf{P}\{B\}| \leq \varphi(k) \downarrow 0; \quad (1)$$

$$\sup_{\substack{A \in \mathcal{M}_{-\infty}^l \\ B \in \mathcal{M}_{k+l}^{\infty}}} |\mathbf{P}\{AB\} - \mathbf{P}\{A\}\mathbf{P}\{B\}| = \tilde{\varphi}(k) \downarrow 0. \quad (2)$$

Здесь  $\mathcal{M}_a^b$ ,  $-\infty \leq a < b - 1 \leq \infty$ , обозначает  $\sigma$ -алгебру событий, порожденную событиями вида  $\{x_{i_1}, \dots, x_{i_r}\} \in E$ , где  $a < i_1 < i_2 < \dots < i_r < b$ ,  $E$  —  $r$ -мерное борелевское множество. Процессы, удовлетворяющие требованию 1 ( $l = 1, 2$ ), мы будем называть процессами, регулярными в смысле  $l$  или  $l$ -регулярными процессами. Условие (2) фактически есть рассмотренное Розенблаттом <sup>(1)</sup> условие строгого перемешивания. Нетрудно показать, что (1) эквивалентно следующему требованию: для любых  $A \in \mathcal{M}_{-\infty}^l$ ,  $B \in \mathcal{M}_{k+l}^{\infty}$

$$|\mathbf{P}\{AB\} - \mathbf{P}\{A\}\mathbf{P}\{B\}| \leq \varphi(k)\mathbf{P}\{A\}. \quad (3)$$

Поэтому всякий процесс, регулярный в первом смысле, регулярен и во втором смысле.

Примерами регулярных процессов могут служить независимые величины,  $m$ -связанные величины <sup>(2)</sup>, некоторые стационарные процессы Маркова ( $\varphi(k) = e^{-\lambda k}$ ). Можно привести и другие примеры, но мы не будем на этом останавливаться.

Теорема 1. Пусть  $\{x_j\}$  — 2-регулярный процесс. Последовательность функций распределения  $F_n(z) = P\{S_n < z\}$  может сходиться лишь к устойчивым законам. Если предельный для  $F_n(z)$  устойчивый закон имеет показатель  $\alpha$ , то  $B_n = n^{1/\alpha} \gamma(n)$ , где  $\gamma(n)$  — медленно меняющаяся в смысле Карамата функция.

В дальнейшем мы будем всюду предполагать, не оговаривая это особо, что  $E x_0^2 < \infty$ ,  $E x_0 = 0$ , и интересоваться исключительно сходимостью к нормальному закону. О процессах, для которых функция распределения  $P\{S_n < z\}$  асимптотически нормальна, мы будем говорить, что они подчиняются центральной предельной теореме.

Теорема 2. Для того чтобы при некотором подборе постоянных  $B_n$  функции распределения сумм

$$S_n = \frac{x_0 + \dots + x_{n-1}}{B_n}$$

сходились к нормальному закону

$$\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-u^2/2} du$$

и их дисперсии стремились к единице, необходимо и достаточно выполнение следующих условий:

1)  $D\bar{S}_n = E\{(x_0 + \dots + x_{n-1})^2\} = n\gamma(n)$ , где  $\gamma(n)$  — медленно меняющаяся в смысле Карамата функция;

2) для любой системы функций  $k(n)$ ,  $p(n)$ , удовлетворяющей требованиям:

а)  $k(n) \rightarrow \infty$ ,  $p(n) \rightarrow \infty$ ;

б) для некоторого  $\delta > 0$   $\frac{(n - k(n)p(n))(k(n))^\delta}{p(n)} \rightarrow 0$ ;

в)  $k(n) \tilde{\varphi}\left(\left[\frac{n - k(n)p(n)}{p(n)}\right]\right) \rightarrow 0$

при любом  $\varepsilon > 0$  выполняется соотношение

$$\frac{k(n)}{B_n^2} \int_{|z| > \varepsilon B_n} z^2 d\bar{F}_{[p(n)]}(z) \rightarrow 0.$$

Здесь  $\bar{F}_l(z) = P\{x_0 + \dots + x_{l-1} < z\}$  \*.

Нетрудно видеть, что всегда существуют системы функций  $p(n)$  и  $k(n)$ , удовлетворяющие требованиям а), б), в); отметим, кроме того, что на самом деле условие (2) теоремы достаточно проверить для какой-нибудь одной системы функций  $p$  и  $k$ , удовлетворяющей условиям а), б), в), ибо тогда оно будет выполняться и для любой подобной системы. Результаты такой проверки формулируются в теоремах 3 и 4.

Теорема 3. Если  $\{x_j\}$  — 1-регулярный процесс такой, что для некоторого  $\delta > 0$   $E\{|x_0|^{2+\delta}\} < \infty$ , и если

$$D\bar{S}_n = E\{(x_0 + \dots + x_{n-1})^2\} \rightarrow \infty,$$

то

$$P\left\{\frac{x_0 + \dots + x_{n-1}}{\sqrt{D\bar{S}_n}} < z\right\} \rightarrow \Phi(z).$$

\* Теорема 1 одновременно найдена В. А. Волконским и Ю. А. Розановым в Москве. Именно впервые, но в несколько иной формулировке получена теорема 2.



цесса функция  $\varphi(k)$  убывает так, что  $\sum_{k=1}^{\infty} [\varphi(k)]^{1/2} < \infty$ , тогда

$$\sigma^2 = E\{x_0^2\} + 2 \sum_{j=1}^{\infty} E\{x_0 x_j\} < \infty;$$

если вдобавок  $\sigma \neq 0$ , то

$$\mathbf{P} \left\{ \frac{x_0 + \dots + x_{n-1}}{\sigma \sqrt{n}} < z \right\} \rightarrow \Phi(z).$$

В теореме 4 содержится теорема Диананды о подчиненности центральной предельной теореме  $m$ -связанной стационарной последовательности и теорема Нагаева о центральной предельной теореме для цепей Маркова (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>). Теорему, аналогичную теореме 4, можно сформулировать и для 2-регулярных процессов, но в ней требование  $E\{x_0^2\} < \infty$  нужно заменить значительно более сильным: с вероятностью 1  $|x_0| < C < \infty$ .

Пусть случайная величина  $f_0$  измерима относительно  $\mathfrak{M}_{-\infty}^{\infty}$ . Тогда  $f_0$  представима в виде

$$f_0 = f(\dots x_{-2}, x_{-1}, x_0, x_1, x_2, \dots),$$

где  $f$  — беровская функция. Положим

[illegible]

Процесс  $\{f_k\}$ , очевидно, стационарен.

Теорема 5. Пусть  $\{x_j\}$  — 1-регулярный процесс, случайная величина  $f_0$  измерима относительно  $\mathcal{M}_\infty^\infty$  и процесс  $\{f_k\}$  получается из  $f_0$  как указано выше. Допустим, что выполняются следующие условия:

$$\begin{aligned} 1) & \mathbf{E} \{f_0^2\} < \infty, \quad \mathbf{E} \{f_0\} = 0; \\ 2) & \sum_{k=1}^{\infty} [\varphi(k)]^{1/2} < \infty; \\ 3) & \sum_{k=1}^{\infty} [\mathbf{E} \{ |f_0 - \mathbf{E} \{f_0 | \mathfrak{M}_k\}|^2 \}]^{1/2} < \infty. \end{aligned}$$

Тогда  $\sigma^2 = \mathbf{E}f_0^2 + 2 \sum_1^\infty \mathbf{E}(f_0 f_j) < \infty$  и, если  $\sigma \neq 0$ , то

$$P \left\{ \frac{f_0 + \dots + f_{n-1}}{\sigma \sqrt{n}} < z \right\} \rightarrow \Phi(z).$$

Теорема 6. Пусть  $\{x_i\}$  стационарный в узком смысле (не обязательно  $l$ -регулярный) процесс с  $\mathbf{E}x_0 = 0$  и  $\mathbf{E}x_0^2 < \infty$ ; пусть

$$D\bar{S}_n = \mathbf{E} \{ (x_0 + \dots + x_{n-1})^2 \} \rightarrow \infty.$$

Положим  $y_i = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_{k-i} x_k$ , где  $\sum_{k=-\infty}^{\infty} |c_k| < \infty$ .

Тогда, если

$$P \left\{ \frac{x_0 + \dots + x_{n-1}}{\sqrt{DS_n}} < z \right\} \rightarrow \Phi(z),$$

то

$$P \left\{ \frac{y_0 + \dots + y_{n-1}}{\sqrt{DS_n}} < z \right\} \rightarrow \Phi(z\sigma), \quad \text{где } \sigma = \left| \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k \right|.$$

Если  $\sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k \neq 0$ , процесс  $\{y_j\}$  подчиняется центральной предельной теореме в том и только в том случае, если процесс  $\{x_j\}$  подчиняется центральной предельной теореме (ср. (2)).

Теорема 7. Пусть стационарный процесс  $\{y_j\}$  получается с помощью скользящего суммирования из последовательности одинаково распределенных независимых величин  $\{x_j\}$ ,

$$y_j = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_{k-j} x_k, \quad \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k^2 < \infty.$$

Тогда, если  $B_n^2 = E \{(y_0 + \dots + y_{n-1})^2\} \rightarrow \infty$ , то

$$P \left\{ \frac{y_0 + \dots + y_{n-1}}{B_n} < z \right\} \rightarrow \Phi(z).$$

Замечание 1. Требование, чтобы  $-\infty < j < \infty$ , не является существенным; все определения и теоремы можно без труда перенести на те случаи, когда  $j \geq 0$  или  $j \leq 0$ .

Замечание 2. Все сформулированные выше теоремы верны для процессов  $\{x_t, -\infty < t < \infty\}$  с непрерывным временем, нужно лишь в их формулировках некоторые суммы заменить интегралами.

Следуя Н. А. Сапогову (4), можно получить многомерные варианты наших теорем.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
2 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> M. Rosenblatt, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 42, 43 (1956). <sup>2</sup> P. H. Dia-  
nanda, Proc. Cambr. Phil. Soc., 49, 239 (1953). <sup>3</sup> С. В. Нагаев, Теория вероят-  
ностей и ее применения, 2, № 4 (1957). <sup>4</sup> Н. А. Сапогов, Усп. матем. наук, 5,  
в. 3, 137 (1950).



А. И. КАЛАНДИЯ

# О ПРИБЛИЖЕННОМ РЕШЕНИИ ОДНОГО КЛАССА СИНГУЛЯРНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком Н. И. Мусхелишвили 11 XI 1958)

Рассмотрим интегральное уравнение первого рода с ядром Коши \*

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 \frac{\varphi(t) dt}{t-x} + \frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 k(x, t) \varphi(t) dt = f(x), \quad (1)$$

где  $k(x, t)$ ,  $f(x)$  — заданные на отрезке  $[-1, 1]$  непрерывные функции своих аргументов. Уравнение (1) встречается в приложениях к аэродинамике <sup>(2, 3)</sup>. Ниже будет указан прямой способ его приближенного решения в предположении, что оно имеет точное решение одного из указываемых ниже видов.

1°. Решение, разрывное на концах отрезка. Такое решение имеет вид

$$\varphi(x) = \frac{\varphi_0(x)}{\sqrt{1-x^2}}, \quad (2)$$

где  $\varphi_0$  — ограниченная функция на  $[-1, 1]$ . Подставим (2) в (1) и введем новую переменную  $\vartheta$  равенством  $x = \cos \vartheta$  ( $t = \cos \tau$ ),  $0 \leq \vartheta \leq \pi$ . Тогда (1) приведет к виду (для функций  $\varphi_0$ ,  $f$  оставляем прежние обозначения)

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \frac{\varphi_0(\tau) d\tau}{\cos \tau - \cos \vartheta} + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi k(\cos \vartheta, \cos \tau) \varphi_0(\tau) d\tau = f(\vartheta). \quad (3)$$

Построим интерполяционный полином Лагранжа для искомой функции  $\varphi_0(x)$  по чебышевским узлам ( $n$  — натуральное число)

$$x_m = \cos \vartheta_m, \quad \vartheta_m = \frac{2m-1}{2n} \pi \quad (m = 1, \dots, n).$$

Как известно, такой полином имеет вид <sup>(4)</sup>

$$L_n[\varphi_0; x] = \frac{1}{n} \sum_{v=1}^n (-1)^{v+1} \varphi_0(x_v) \frac{\cos n\vartheta \sin \vartheta_v}{\cos \vartheta - \cos \vartheta_v} \quad (x = \cos \vartheta). \quad (4)$$

Заметим, что дробь в правой части (4) представляет собой при любом  $v$  четный тригонометрический полином порядка  $\leq n-1$ . Определив

\* Теория таких уравнений изложена в монографии Н. И. Мусхелишвили <sup>(1)</sup>.

коэффициенты этого полинома с помощью известных равенств

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{\cos n\tau d\tau}{\cos \tau - \cos \vartheta} = \frac{\sin n\vartheta}{\sin \vartheta} \quad (0 \leq \vartheta \leq \pi; \quad n = 0, 1, \dots), \quad (5)$$

запишем формулу (4) в виде

$$L_n[\varphi_0; x] = \frac{2}{n} \sum_{\nu=1}^n \varphi_{\nu}^0 \sum_{m=0}^{n-1} \cos m\vartheta_{\nu} \cos m\vartheta \quad (\varphi_{\nu}^0 = \varphi_0(x_{\nu})). \quad (6)$$

На основании двух предыдущих равенств выводим квадратурную формулу для особого интеграла

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 \frac{\varphi(t) dt}{t-x} = \frac{1}{n \sin \vartheta} \sum_{\nu=1}^n \varphi_{\nu}^0 \sum_{m=0}^{n-1} \cos m\vartheta_{\nu} \sin m\vartheta. \quad (7)$$

Эта формула точна всегда, когда  $\varphi_0(x)$  — полином от  $x$  порядка  $\leq n-1$ .

Ко второму интегралу в левой части (1) удобно применить формулу типа Гаусса (4)

$$\int_{-1}^1 \frac{F(x) dx}{V1-x^2} = \frac{\pi}{n} \sum_{\nu=1}^n F(\cos \vartheta_{\nu}), \quad (8)$$

справедливую, когда  $F(x)$  — полином порядка  $\leq 2n-1$ . На основании ее будем иметь

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 k(x, t) \varphi(t) dt = \frac{1}{2n} \sum_{\nu=1}^n k(\cos \vartheta, \cos \vartheta_{\nu}) \varphi_0(\cos \vartheta_{\nu}). \quad (9)$$

Формулы (7) и (9) дают возможность заменить уравнение (1) системой линейных алгебраических уравнений относительно приближенных значений искомой функции в узловых точках. После некоторых упрощений система эта примет вид

$$\sum_{\nu=1}^n \alpha_{m\nu} \bar{\varphi}_{\nu}^0 = f_m \quad (m = 1, \dots, n), \quad (10)$$

$$\alpha_{m\nu} = \frac{1}{2n} \left[ \frac{1}{\sin \vartheta_m} \operatorname{ctg} \frac{\vartheta_m \mp \vartheta_{\nu}}{2} + k(\cos \vartheta_m, \cos \vartheta_{\nu}) \right]. \quad (11)$$

Верхний знак берется в случае, когда число  $m - \nu$  нечетно, а нижний — когда оно четно.

После решения системы (10) приближенное решение (1) находится по формулам (2) и (4).

2°. Решение, ограниченное на одном конце. Положим

$$\varphi(x) = \sqrt{\frac{1-x}{1+x}} \varphi_0(x) \quad (12)$$



и, подготовив это выражение по-прежнему в (1), заменим  $\varphi_0(x)$  многочленом (6). Тогда, как и выше, получится квадратурная формула \*

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 \frac{\varphi(t) dt}{t-x} = \frac{1-\cos \vartheta}{n \sin \vartheta} \sum_{v=1}^n \varphi_v^0 \sum_{m=0}^{n-1} \cos m\vartheta_v \sin m\vartheta. \quad (13)$$

Формула же (9) в этом случае заменится ей аналогичной

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 k(x, t) \varphi(t) dt = \frac{1}{2n} \sum_{v=1}^n (1 - \cos \vartheta_v) k(\cos \vartheta, \cos \vartheta_v) \varphi_0(\cos \vartheta_v), \quad (14)$$

которая будет точной, если  $k(x, t) \varphi(t)$  есть полином от  $t$  порядка  $\leq 2n - 2$ .

Применение предыдущих формул к уравнению (1) приводит опять к системе (10), причем коэффициенты  $\alpha_{mv}$  представятся в виде

$$\alpha_{mv} = \frac{1}{2n} \left[ \operatorname{tg} \frac{\vartheta_m}{2} \operatorname{ctg} \frac{\vartheta_m \mp \vartheta_v}{2} + 2 \sin^2 \frac{\vartheta_m}{2} k(\cos \vartheta_m, \cos \vartheta_v) \right]. \quad (15)$$

Знаки выбираются как выше.

3°. Решение, ограниченное на обоих концах. В этом случае, как известно (1),  $\varphi(1) = \varphi(-1) = 0$ . Положим

$$\varphi(x) = \sqrt{1-x^2} \varphi_0(x). \quad (16)$$

Согласно этому будем приближать  $\varphi(x)$  нечетным тригонометрическим полиномом от  $\vartheta$  ( $x = \cos \vartheta$ ), построенным по узлам

$$x_m = \cos \vartheta_m, \quad \vartheta_m = \frac{m\pi}{n+1} \quad (m = 1, \dots, n).$$

Этот полином имеет вид

$$L_n[\varphi; x] = \frac{2}{n+1} \sum_{v=1}^n \varphi_v \sum_{m=1}^n \sin m\vartheta_v \sin m\vartheta. \quad (17)$$

Отсюда, аналогично предыдущему, получится квадратурная формула

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 \frac{\varphi(t) dt}{t-x} = -\frac{1}{n+1} \sum_{v=1}^n \varphi_v \sum_{m=1}^n \sin m\vartheta_v \cos m\vartheta; \quad (18)$$

она точна всегда, когда  $\varphi(\cos \vartheta)$  — нечетный тригонометрический полином порядка  $\leq n$ .

К регулярному интегралу в (1) будем по-прежнему применять формулы типа Гаусса (4)

$$\int_{-1}^1 \sqrt{1-x^2} F(x) dx = \frac{\pi}{n+1} \sum_{v=1}^n \sin^2 \vartheta_v F(\cos \vartheta_v),$$

\* Несколько иная квадратурная формула для рассматриваемого в этом пункте случая выводится в работе (5).

имеющую ту же точность, что и (8). На основании ее будем иметь

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 k(x, t) \varphi(t) dt = \frac{1}{2(n+1)} \sum_{v=1}^n \sin \vartheta_v k(\cos \vartheta, \cos \vartheta_v) \varphi(\cos \vartheta_v). \quad (19)$$

Используя (18) и (19), мы приходим опять к системе (10), причем здесь

$$\alpha_{mv} = \frac{\sin \vartheta_v}{n+1} \left[ \frac{\varepsilon_{mv}}{\cos \vartheta_v - \cos \vartheta_m} + \frac{1}{2} k(\cos \vartheta_m, \cos \vartheta_v) \right], \quad (20)$$

$$\varepsilon_{mv} = \begin{cases} 1 & \text{при } |m-v| = 1, 3, \dots; \\ 0 & \text{при } |m-v| = 0, 2, \dots \end{cases}$$

Нетрудно убедиться, что если функции  $k(x, t)$ ,  $f(x)$  имеют производные по  $x$  порядка  $m$ , удовлетворяющие на отрезке  $[-1, 1]$  условию Гельдера, то функция  $\varphi_0(x)$  в формулах (2), (12), (16) будет иметь производную порядка  $m-1$ , также удовлетворяющую условию Гельдера. Благодаря этому лежащая в основе указанной выше схемы замена функции  $\varphi_0(x)$  аппроксимирующим многочленом гарантирует при гладкости функций  $k$  и  $f$  быструю сходимость процесса, что и подтверждается на численных примерах\*.

Вычислительный центр  
Академии наук ГрузССР

Поступило  
5 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. И. Мусхелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, М.—Л., 1946.  
<sup>2</sup> М. А. Лаврентьев, Тр. ЦАГИ, в. 118 (1932). <sup>3</sup> Н. Glauret, The Elements of Aerofoil and Airscrew Theory, Cambridge, 1930. <sup>4</sup> И. П. Натансон, Конструктивная теория функций, М.—Л., 1949. <sup>5</sup> Н. Serbin, Quart. Appl. Math., 12, № 2 (1954). <sup>6</sup> Л. В. Канторович, Усп. матем. наук, 3, в. 6 (28) (1948).

\* На основании общей теории приближенных методов анализа (<sup>6</sup>) можно утверждать, что если функция  $k(x, t)$  достаточно гладкая, а уравнение (1) имеет единственное решение (с требуемым свойством) при любом  $f$  определенного класса, то система (10) разрешима для больших  $n$ , и последовательность построенных по ее решению интерполяционных тригонометрических полиномов равномерно сходится к решению уравнения (1).

М. Б. КАПИЛЕВИЧ

# К ТЕОРИИ ВЫРОЖДАЮЩИХСЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ КЛАССА БЕССЕЛЯ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 18 XII 1958)

Рассмотрим в области  $\Delta_{1/8}$  ( $x \geq 0, y \geq 0, z \geq 0$ ) уравнение

$$E(k, m, n, F, u) = \Delta u + \frac{k}{x} u_x + \frac{m}{y} u_y + \frac{n}{z} u_z + F(r) u = 0, \quad (1)$$

полагая, что  $\Delta u = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}$ ;  $0 < k < 1$ ;  $0 < m < 1$ ;  $0 < n < 1$ ;  $F(r)$  ( $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ) ограничена и непрерывна всюду в  $\Delta_{1/8}$  за исключением точки  $r = 0$ , в окрестности которой

$$F(r) = \frac{b_0}{r} + \sum_{s=0}^{\infty} b_{s+1} r^s. \quad (2)$$

К виду (1) при  $k, m, n = 1, 2, 3, \dots, u = u(x, y, z), x^2 = \sum_{i=1}^{k+1} x_i^2, y^2 = \sum_{i=1}^{m+1} y_i^2,$

$z^2 = \sum_{i=1}^{n+1} z_i^2$  приводится, в частности, известное (1) метагармоническое уравнение

$$\sum_{i=1}^{k+1} \frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} + \sum_{i=1}^{m+1} \frac{\partial^2 u}{\partial y_i^2} + \sum_{i=1}^{n+1} \frac{\partial^2 u}{\partial z_i^2} + b^2 u = 0. \quad \text{Равенство } B_t(s, t^{1-s} v =$$

$= t^{1-s} B_t(2-s, v)$  для операторов Бесселя (2)  $B_t(s, u) = u_{tt} + \frac{s}{t} u_t$  приводит к следующему свойству операторов  $E(k, m, n, F, u) = B_x(k, u) + B_y(m, u) + B_z(n, u) + F(r) u$ . Пусть имеем  $\xi = \left(\frac{x}{1-k}\right)^{1-k}, \eta = \left(\frac{y}{1-m}\right)^{1-m}, \zeta = \left(\frac{z}{1-n}\right)^{1-n}$ . Тогда каждому решению  $u^{(0)} = u(k, m, n, P)$  ( $P = P(x, y, z)$ ) уравнения (1) отвечают интегралы того же уравнения:

$$\begin{aligned} u^{(1)} &= \xi u(2-k, m, n, P), & u^{(2)} &= \eta u(k, 2-m, n, P), \\ u^{(3)} &= \zeta u(k, m, 2-n, P), & u^{(4)} &= \xi \eta u(2-k, 2-m, n, P), \\ u^{(5)} &= \xi \zeta u(2-k, m, 2-n, P), \\ u^{(6)} &= \eta \zeta u(k, 2-m, 2-n, P), & u^{(7)} &= \xi \eta \zeta u(2-k, 2-m, 2-n, P). \end{aligned} \quad (3)$$

Будем изучать средние значения решений  $u^{(s)}$  ( $s = 0, 1, 2, \dots, 7$ ) на той части  $S_{1/8}(0, r)$  бесконечного семейства сфер  $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ , которая расположена в области  $\Delta_{1/8}$ . Назовем нормированными средними значениями функций  $u^{(s)}(P)$  на  $S_{1/8}$  те интегралы  $M(p_s, r)$  уравнений  $G(p_s, r) = r M_{rr} + p_s M_r + r F(r) M = 0$ , у которых  $M(p_s, 0) = 1$ . Введем, наконец, операторы осреднения вида

$$r^q s M(p_s, r) U_s(0) = \delta_s \int_0^{h_i} \int_{\mathbb{S}^2} u^{(s)}(r, \theta, \varphi) H_s(\theta, \varphi) d\theta d\varphi \quad (i = 1, 2, 3), \quad (4_i)$$



где  $u^{(s)}(r, \theta, \varphi) = u(r \sin \theta \cos \varphi, r \sin \theta \sin \varphi, r \cos \theta)$ ;  $g_1 = g_2 = 0$ ;  $g_3 = -\pi/2$ ;  $h_1 = \pi/2$ ;  $h_2 = h_3 = \pi$ ;  $H_s(\theta, \varphi) = \sin^{\alpha_s} \theta \cos^{\beta_s} \theta \sin^{\gamma_s} \varphi \cos^{\lambda_s} \varphi$ .

Теорема 1. Для каждого решения  $u^{(0)}(P)$  уравнения (1), удовлетворяющего условиям  $u^{(0)}(P) \subset L_2(\Delta_{1/6})$ ,  $u_{\xi}^{(0)}(0, y, z) = u_{\eta}^{(0)}(x, 0, z) = u_{\zeta}^{(0)}(x, y, 0) = 0$ ,  $u^{(0)}(0) \neq 0$  ( $O = O(0, 0, 0)$ ), выполняется равенство  $(4_0^1)$ , в котором  $p_0 = 2 + k + m + n$ ,  $q_0 = 0$ ,  $\alpha_0 = 1 + k + m$ ,  $\beta_0 = n$ ,  $\gamma_0 = m$ ,  $\lambda_0 = k$ ,  $U_0(0) = u^{(0)}(0)$ ,  $k = 2\kappa$ ,  $m = 2\mu$ ,  $n = 2\nu$ ,  $\Gamma(1/2 + \kappa) \Gamma(1/2 + \mu) \Gamma(1/2 + \nu) \delta_0 = 4 \Gamma(3/2 + \kappa + \mu + \nu)$ .

Определим константы  $\delta(\alpha, \beta, \gamma)$  и  $D(\alpha, \beta, \gamma)$  формулами:

$$\delta(\alpha, \beta, \gamma) (1 - \alpha)^{\alpha} \Gamma\left(\frac{1 - \alpha}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1 + \beta}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1 + \gamma}{2}\right) = 8 \Gamma\left(\frac{5 - \alpha + \beta + \gamma}{2}\right),$$

$$D(\alpha, \beta, \gamma) (1 - \alpha)^{\alpha} (1 - \beta)^{\beta} \Gamma\left(\frac{1 - \alpha}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1 - \beta}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1 + \gamma}{2}\right) = 16 \Gamma\left(\frac{7 - \alpha - \beta + \gamma}{2}\right),$$

и предположим, что функции  $u^{(s)}(P)$  ( $s = 1, 2, \dots, 6$ ) имеют вид (3), причем  $u^{(0)}(\alpha, \beta, \gamma, P) \subset L_2(\Delta_{1/6})$ ;  $u_{\xi}^{(s)}(0, y, z) = 0$  ( $s = 2, 3, 6$ );  $u_{\eta}^{(s)}(x, 0, z) = 0$  ( $s = 1, 3, 5$ );  $u_{\zeta}^{(s)}(x, y, 0) = 0$  ( $s = 1, 2, 4$ );  $U_s(0) \neq 0$ . Тогда для решений  $u^{(s)}(P)$  ( $s = 1, 2, \dots, 6$ ) также справедливы формулы  $(4_s^1)$  при значениях параметров, указанных в табл. 1

Таблица 1

$s$	$\alpha_s$	$\beta_s$	$\gamma_s$	$\lambda_s$	$p_s$	$q_s$	$U_s(0)$	$\delta_s$
1	$2 + m$	$n$	$m$	1	$4 + m + n - k$	$1 - k$	$u_{\xi}^{(1)}(0)$	$\delta(k, m, n)$
2	$2 + k$	$n$	1	$k$	$4 + k + n - m$	$1 - m$	$u_{\eta}^{(2)}(0)$	$\delta(m, k, n)$
3	$1 + k + m$	1	$m$	$k$	$4 + k + m - n$	$1 - n$	$u_{\zeta}^{(3)}(0)$	$\delta(n, k, m)$
4	3	$n$	1	1	$6 + n - k - m$	$2 - k - m$	$u_{\xi\eta}^{(4)}(0)$	$D(k, m, n)$
5	$2 + m$	1	$m$	1	$6 + m - k - n$	$2 - k - n$	$u_{\xi\zeta}^{(5)}(0)$	$D(k, n, m)$
6	$2 + k$	1	1	$k$	$6 + k - m - n$	$2 - m - n$	$u_{\eta\zeta}^{(6)}(0)$	$D(m, n, k)$

Теорема 2. Интегралы  $u^{(7)}(P) \subset L_2(\Delta_{1/6})$  уравнения (1), равные нулю на плоскостях  $x = 0$ ,  $y = 0$ ,  $z = 0$ , связаны при  $u_{\xi\eta\zeta}^{(7)}(0) \neq 0$  соотношением  $(4_7^1)$ , причем теперь  $p_7 = 8 - k - m - n$ ,  $q_7 = 3 - k - m - n$ ,  $\alpha_7 = 3$ ,  $\beta_7 = \gamma_7 = \lambda_7 = 1$ ,  $U_7(0) = u_{\xi\eta\zeta}^{(7)}(0)$ ,  $\delta_7(1 - k)^k(1 - m)^m(1 - n)^n \Gamma(1/2 - \kappa) \times \Gamma(1/2 - \mu) \Gamma(1/2 - \nu) = 32 \Gamma(9/2 - \kappa - \mu - \nu)$ .

Остановимся отдельно на двух частных случаях. Пусть  $0 < k < 1$ ,  $0 < m < 1$ ,  $n = 0$ . В силу рекуррентных формул (3) в этом случае, ряду с  $u^{(0)} = u(k, m, P)$ , уравнению

$$E(k, m, 0, F, u) = 0 \quad (5)$$

удовлетворяют также функции

$$u^{(1)} = \xi u(2 - k, m, P), \quad u^{(2)} = \eta u(k, 2 - m, P), \quad u^{(3)} = \xi \eta u(2 - k, 2 - m, P), \quad (6)$$

Кроме них рассмотрим решения уравнения (5) вида  $u^{(4)} = z f_4(P)$ ,  $u^{(5)} = z \xi f_5(P)$ ,  $u^{(6)} = z \eta f_6(P)$ ,  $u^{(7)} = z \xi \eta f_7(P)$ , полагая, что  $f_s(P) \subset L_2$  в области  $\Delta_{1/6}(x \geq 0, y \geq 0)$ .

**Теорема 3.** Пусть  $u^{(0)}(P) \subset L_2(\Delta_{1/4})$ ,  $u_{\xi}^{(\alpha)}(0, y, z) = u_{\eta}^{(\beta)}(x, 0, z) = 0$  ( $\alpha = 0, 2, 4, 6$ ;  $\beta = 0, 1, 4, 5$ ),  $U_s(0) \neq 0$ . Тогда для  $u^{(s)}(P)$  выполняются равенства  $(4_s^2)$ , константы которых определяются из табл. 2 и формул

$$\sqrt{\pi} \delta_0 \Gamma(1/2 + \kappa) \Gamma(1/2 + \mu) = (1 + k + m) \Gamma(1/2 + \kappa + \mu),$$

$$\sqrt{\pi} D(\alpha, \beta) (1 - \alpha)^\alpha \Gamma\left(\frac{1 - \alpha}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1 + \beta}{2}\right) = 4 \Gamma\left(\frac{5 + \beta - \alpha}{2}\right).$$

Таблица 2

s	$\alpha_s$	$\beta_s$	$\gamma_s$	$\lambda_s$	$p_s$	$q_s$	$U_s(0)$	$\delta_s$
0	$1 + k + m$	5	$m$	$k$	$2 + k + m$	0	$u^{(0)}(0)$	$\delta_0$
1	$2 + m$	0	$m$	1	$4 + m - k$	$1 - k$	$u_{\xi}^{(1)}(0)$	$D(k, m)$
2	$2 + k$	0	1	$k$	$4 + k - m$	$1 - m$	$u_{\eta}^{(2)}(0)$	$D(m, k)$
4	$1 + k + m$	1	$m$	$k$	$4 + k + m$	0	$u_z^{(4)}(0)$	$(3 + k + m) \delta_0$
5	$2 + m$	1	$m$	1	$6 + m - k$	$2 - k$	$u_{2\xi}^{(5)}(0)$	$(5 + m - k) \delta_1$
6	$2 + k$	1	1	$k$	$6 + k - m$	$2 - m$	$u_{\eta z}^{(6)}(0)$	$(5 + k - m) \delta_2$

**Теорема 4.** Решения  $u^{(3)}(P)$  и  $u^{(7)}(P)$ , принадлежащие к классу  $L_2(\Delta_{1/4})$  и равные нулю на плоскостях вырождения уравнения (5), связаны при  $U_s(0) \neq 0$  соотношениями  $(4_s^2)$ , если  $H_3 = \sin^3 \theta \sin 2\varphi$ ,  $H_7 = H_3 \cos \theta$ ,  $p_3 = 6 - k - m$ ,  $q_3 = 2 - k - m$ ,  $p_7 = 8 - k - m$ ,  $q_7 = 3 - k - m$ ,  $U_3(0) = u_{\xi\eta}^{(3)}(0)$ ,  $U_7(0) = u_{z\xi\eta}^{(7)}(0)$ ,  $\delta_7 = (7 - k - m) \delta_3$ ,  $4 \Gamma(7/2 - \kappa - \mu) = \sqrt{\pi} \delta_3 (1 - k)^k (1 - m)^m \Gamma(1/2 - \kappa) \Gamma(1/2 - \mu)$ .

Положим, наконец,  $0 < k < 1$ ,  $m = n = 0$ . При этом для

$$E(k, 0, 0, F, u) = 0 \quad (7)$$

важно выделить следующие семейства решений:  $u^{(0)} = f_0(P)$ ,  $u^{(1)} = y f_1(P)$ ,  $u^{(2)} = z f_2(P)$ ,  $u^{(3)} = y z f_3(P)$ ,  $u^{(4)} = \xi f_4(P)$ ,  $u^{(5)} = y \xi f_5(P)$ ,  $u^{(6)} = z \xi f_6(P)$ ,  $u^{(7)} = y z \xi f_7(P)$ .

Считая, что  $f_s(P) \subset L_2$  в области  $\Delta_{1/2}(x \geq 0)$ , приходим к теоремам:

**Теорема 5.** Если  $u_{\xi}^{(s)}(0, y, z) = 0$ ,  $U_s(0) \neq 0$ , то для функций  $u^{(s)}(P)$  при  $s = 0, 1, 2, 3$  имеют место формулы  $(4_s^3)$ .

**Теорема 6.** Решения  $u^{(s)}(P) \subset L_2(\Delta_{1/2})$ , обращающиеся в нуль на параболической плоскости  $x = 0$  уравнения (7), удовлетворяют при  $U_s(0) \neq 0$  ( $s = 4, 5, 6, 7$ ) равенствам  $(4_s^3)$ . Параметры формул  $(4_s^3)$  указаны в табл. 3.

Приведем теперь несколько примеров, когда уравнение  $G(p_s, r) = 0$  решается в известных специальных функциях. Для этого ограничимся двумя первыми членами разложения (2), полагая  $F(r) = -(cr^{-1} + b^2)$ . Тогда, если  $b \neq 0$ , получим  $M(p_s, r) = e^{-br} {}_1F_1((c + b p_s)/2b, p_s; 2br)$ . При значениях  $c = b(2 - p_s)$ ,  $c = b p_s$ ,  $c = 0$ ,  $b = 0$  функции  ${}_1F_1$  вырождаются и дают  $M = (p_s - 1)(2br)^{1-p_s} e^{br} \gamma(p_s - 1; 2br)$ ,  $M = e^{br}$ ,  $M = \frac{\bar{\Gamma}_{p_s-1}}{2}(br)$ ,

$M = \bar{\Gamma}_{p_s-1}(2\sqrt{rc})$ . В случае  $c = 0$  уравнения (5) и (7) не меняются при замене  $z$  на  $z - z_0$  и  $(y, z)$  на  $(y - y_0, z - z_0)$  соответственно. Поэтому здесь вместо  $u^{(s)}(r, \theta, \varphi)$  и  $U_s(0)$  в формулах  $(4_s^3)$  можно писать  $u_0^{(s)} = u(r \sin \theta \cos \varphi, y_0 + r \sin \theta \sin \varphi, z_0 + r \cos \theta)$ ,  $U_s(A_0)$  ( $A_0 = A_0(0, y_0, z_0)$ ),

$s$	$\alpha_s$	$\beta_s$	$\gamma_s$	$\lambda_s$	$p_s$	$q_s$	$U_s(0)$	$\delta_s$
0	$1+k$	0	0	$k$	$2+k$	0	$u^{(0)}(0)$	$(1+k)/2\pi$
1	$2+k$	0	1	$k$	$4+k$	1	$u_y^{(1)}(0)$	$(3+k)\delta_0$
2	$1+k$	1	0	$k$	$4+k$	1	$u_z^{(2)}(0)$	$(3+k)\delta_0$
3	$2+k$	1	1	$k$	$6+k$	2	$u_{yz}^{(3)}(0)$	$(5+k)\delta_1$
4	2	0	0	1	$4-k$	$1-k$	$u_{\xi}^{(4)}(0)$	$\frac{3-k}{2\pi}(1-k)^{1-k}$
5	3	0	1	1	$6-k$	$2-k$	$u_{y\xi}^{(5)}(0)$	$(5-k)\delta_4$
6	2	1	0	1	$6-k$	$2-k$	$u_{z\xi}^{(6)}(0)$	$(5-k)\delta_4$
7	3	1	1	1	$8-k$	$3-k$	$u_{yz\xi}^{(7)}(0)$	$(7-k)\delta_5$

а в равенствах  $(4_s^2)$  — те же значения при  $y_0 = 0$ . Доказанные теоремы о среднем полезны при изучении проблемы единственности сингулярных задач Дирихле — Неймана для уравнений (1), (5), (7), в которых на частях сфер  $S_{1/\alpha} \subset \Delta_{1/\alpha}$  ( $\alpha = 2, 4, 8$ ) задаются значения функций  $u^{(s)}(P)$ , а на параболических плоскостях уравнений заданные значения предписываются интегралам  $u^{(s)}(P)$  или их производным по  $\xi, \eta, \zeta$ . Решения таких задач единственны, если  $F(r) \leq 0$ . При  $F(r) > 0$  уравнения  $G(p_s, r) = 0$  дают колеблющиеся решения  $M(p_s, r)$ , множество нулей которых определяет те значения  $r = R$ , для которых существуют интегралы  $u^{(s)}(P)$  с нулевыми краевыми данными, но не равные тождественно нулю уже потому, что для них в силу формул  $(4_s^i)$  возможны условия  $U_s(0) \neq 0$ . Примеры таких решений можно построить, получив для (1), (5) и (7) интегралы вида  $u = R(r)T(\theta)\Phi(\varphi)$ . Так, для  $F(r) = b^2$  соответствующие собственные функции дают решения уравнения (7):

$$u = r^s \sin \lambda \bar{J}_{1/2+\kappa+s}(br) C_{s-\lambda}^{1/2+\kappa+\lambda}(\cos \theta) C_{\lambda}^{\kappa}(\sin \varphi),$$

$$\bar{u} = r^{1+s-k} \sin^{1+\lambda-k} \theta \cos^{1-k} \varphi \bar{J}_{s/2+s-\kappa}(br) C_{s-\lambda}^{s/2+\lambda-\kappa}(\cos \theta) C_{\lambda}^{1-\kappa}(\sin \varphi),$$

где  $s \geq \lambda$ ;  $\lambda, s = 0, 1, 2, \dots$ . В случаях (1) и (5) аналогичные интегралы (при  $s \geq \lambda$ ;  $\lambda, s = 0, 1, 2, \dots$ ) дают функции

$$R(r) = r^s \bar{J}_{s+\kappa+\mu+\nu+1/2}(br), \quad \Phi(\varphi) = P_{\lambda}^{(\mu-1/2, \kappa-1/2)}(\cos 2\varphi),$$

$$T(\theta) = \sin^2 \lambda \theta P_{s-\lambda}^{(\kappa+1/2+2\lambda, \nu-1/2)}(\cos 2\theta),$$

а также те выражения, которые получаются из них после преобразований (3) и (6). Теоремы о среднем, аналогичные равенствам  $(4_s^i)$ , имеют место и для более общих уравнений класса Бесселя:

$$\sum_{s=1}^N B_{x_s}(a_s, u) + F(r)u = 0, \quad \text{где } u(P) \subset \Delta_{1/s} \quad (s = 2^{\alpha}, \alpha = 1, 2, \dots, N);$$

$$B_{x_s}(a_s, u) = u_{x_s x_s} + \frac{a_s}{x_s} u_s; \quad r^2 = \sum_{s=1}^N x_s^2; \quad a_s — \text{постоянные величины или голоморфные функции } a_s(r), \text{ для которых } 0 \leq a_s \xi < 1.$$

Московский вечерний  
металлургический институт

Поступило  
12 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Век у а. Новые методы решения эллиптических уравнений, М.—Л., 1948.
2. A. Weinstein, Comm. Pure and Appl. Math., 7, № 1, 105 (1954).



Е. И. КИМ

# ОБ УСЛОВИЯХ РАЗРЕШИМОСТИ ОДНОГО КЛАССА ИНТЕГРО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 5 I 1959)

Рассмотрим интегро-дифференциальное уравнение вида

$$\psi(y, t) + \sum_{k=1}^m A_k \int_0^t d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{\eta}^{(k)}(\eta, \tau) (t - \tau)^{1/2 k - 1} G(y - \eta, t - \tau) d\eta = \varphi(y, t), \quad (1)$$

где

$$G(y - \eta, t - \tau) = \frac{1}{2a V \pi(t - \tau)} \exp \left[ -\frac{(y - \eta)^2}{4a^2(t - \tau)} \right];$$

$A_k, a$  — постоянные величины;  $\varphi(y, t)$  — заданная функция. Для решения этого уравнения рассмотрим преобразование Фурье обобщенных функций, определяемых линейными непрерывными функционалами вида

$$(T, \varphi) = \int_{-\infty}^{+\infty} T(x) \varphi(x) dx. \quad (2)$$

Обозначим через  $T(\Phi)$  <sup>(1)</sup> совокупность всех обобщенных функций, действующих в пространстве  $\Phi$ ; через  $\tilde{\varphi}(s)$  — преобразование Фурье для функции  $\varphi(x)$ .

В основу определения преобразования Фурье для любой обобщенной функции  $T(x)$  положим равенство

$$(\tilde{T}, \tilde{\varphi}) = (T(x), \varphi(-x)). \quad (3)$$

Определенный по этой формуле функционал действует в пространстве  $\tilde{\Phi}$ , двойственном по отношению к  $\Phi$ .

Если преобразование Фурье действует в пространстве  $\Phi$  основных функций  $\varphi(x)$ , то по (3) имеем

$$\begin{aligned} (T(x + \eta), \varphi(-x)) &= (T(x), \varphi(-x + \eta)) = (\tilde{T}(s) \exp[2\pi i \eta s] \tilde{\varphi}(s)) = \\ &= (\exp[2\pi i \eta s] \tilde{T}(s), \tilde{\varphi}(s)), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\left( \frac{\partial^k \tilde{T}}{\partial s^k}, \tilde{\varphi}(s) \right) = ((-2\pi i s)^k \tilde{T}(s), \tilde{\varphi}(s)). \quad (5)$$

Для решения уравнений (1) истолковываем его как уравнение относительно обобщенных функций  $\psi(y, t)$ , зависящих от параметра  $t$  и принад-

лежащих по  $y$  к некоторому фиксированному пространству  $T(\Phi)$ , которое, так же как и пространство  $(\Phi)$  основных функций, будет определено ниже.

Применяем к обеим частям (1) преобразование Фурье для обобщенных функций, определяемое равенством (3). С помощью (4) и (5) мы получим интегральное уравнение, действующее в пространстве  $\tilde{\Phi}$ :

$$\tilde{\varphi}(s, t) + \int_0^t K_0(s, t - \tau) \tilde{\varphi}(s, \tau) d\tau = \tilde{\varphi}(s, t), \quad (6)$$

где

$$K_0(s, t - \tau) = \sum_{k=1}^m A_k (-is_1)^k (t - \tau)^{1/2 k - 1} \exp[-s_1^2 a^2 (t - \tau)] \quad (s_1 = 2\pi s). \quad (7)$$

Проблема единственности решения уравнений (1) и (6) эквивалентна в силу изоморфизма между пространствами  $T(\Phi)$  и  $\tilde{T}(\tilde{\Phi})$ .

Рассмотрим уравнение (6) сначала с классической точки зрения и применим к нему операционный метод. Изображение оригинала  $\tilde{\varphi}$  обозначим через  $\tilde{\tilde{\varphi}}/p$ . Тогда

$$\tilde{\tilde{\varphi}} = \tilde{\varphi} \left( -\frac{\sqrt{p + a^2 s_1^2}}{is_1 a} \right)^m \Bigg/ \sum_{k=0}^m a_{m-k} \left( -\frac{\sqrt{p + a^2 s_1^2}}{is_1 a} \right)^k \quad (s_1 = 2\pi s), \quad (8)$$

где  $a_0 = 1$ ,  $a_k = \frac{A_k \Gamma(k/2)}{a^k}$ .

Уравнение

$$\sum_{k=0}^m a_{m-k} x^k = 0 \quad (9)$$

будем называть характеристическим уравнением (1). Пусть  $q_1, q_2, \dots, q_v$  — корни этого уравнения с кратностью соответственно  $n_1, n_2, \dots, n_v$ . Тогда

$$\tilde{\tilde{\varphi}} = \tilde{\varphi} + \sum_{k=1}^v \sum_{j=1}^{n_k} (-1)^j \beta_{k,j} \tilde{\varphi} \Bigg/ \left( \frac{\sqrt{p + a^2 s_1^2}}{is_1 a} + q_k \right)^j, \quad (10)$$

где  $\beta_{k,j}$  — определенный коэффициент, зависящий только от  $a_k$ . Известно, что

$$\left( \frac{\sqrt{p + a^2 s_1^2}}{is_1 a} + q_k \right)^{-1} \rightarrow \frac{i}{V\pi} \int_0^{a^2 s_1^2 t} \frac{e^{-\tau}}{V\tau} d\tau + \int_0^{a^2 s_1^2 t} \exp[-(1 + q_k^2)\tau] q_k \operatorname{erfc}(-i q_k \sqrt{\tau}) d\tau.$$

Отсюда

$$\tilde{\tilde{\varphi}}(s, p) \Bigg/ \left( \frac{\sqrt{p + a^2 s_1^2}}{is_1 a} + q_k \right)^j \rightarrow \frac{\partial^j}{\partial q_k^j} \int_0^t \Gamma_0(s_1, t - \tau; q_k) \tilde{\varphi}(s_1, \tau) d\tau, \quad (11)$$

где

$$\Gamma_0(s, t - \tau; q_k) = \frac{is_1 a \exp(-a^2 s_1^2 (t - \tau))}{V\pi \sqrt{t - \tau}} + q_k a^2 s_1^2 \exp(-(1 + q_k^2) a^2 s_1^2 (t - \tau)) (\operatorname{erfc} - i q_k a s_1 \sqrt{t - \tau}). \quad (12)$$

Таким образом, решение уравнения (6) можно переписать так:

$$\tilde{\varphi} = \tilde{\varphi} - \int_0^t \Gamma_0(s, t - \tau) \tilde{\varphi}(s, \tau) d\tau, \quad (13)$$

где

$$\Gamma_0(s, t - \tau) = \sum_{k=1}^{\nu} \sum_{j=1}^{n_k} \beta_{k,j} (-1)^j \frac{\partial^j}{\partial q_k^j} \Gamma_0(s_1, t - \tau; q_k) \quad (s_1 = 2\pi s). \quad (14)$$

Очевидно, что  $\Gamma_0(s, t - \tau)$  удовлетворяет интегральным уравнениям резольвенты ядра  $K_0(s, t - \tau)$ .

Из (7) и (12) видно, что  $K_0(s, t - \tau)$ ,  $\Gamma_0(s, t - \tau)$  — целые функции относительно  $s$  и их рост равен 2. Поэтому эти функции являются мультипликаторами в пространстве  $Z_r^r$  при  $r > 2$  (2).

Если  $\tilde{\varphi}$  — обобщенная функция, действующая в пространстве  $Z_r^r$  ( $r > 2$ ), то обобщенная функция  $\tilde{\varphi}(s, t)$ , определяемая формулой (13), действует в  $Z_r^r$ . Поэтому, производя вычисление по параметру  $t$ , с помощью уравнений резольвенты ядра  $K_0(s, t - \tau)$  можно доказать, что  $\tilde{\varphi}(s, t)$  — решение уравнения (6), действующее в  $Z_r^r$ .

Теорема единственности решения уравнения (6) очевидна, так как соответствующее однородное уравнение имеет только нулевое решение, действующее в  $Z_r^r$ . Если  $r > 2$ , то класс основных функций, отвечающий задаче существования и единственности решения, двойственен  $Z_r^r$ , т. е.  $Z_{r'}^r$ , где  $1/r + 1/r' = 1$ .

Функционалами на пространстве  $Z_{r'}^r$ , в частности, служат все обычные функции  $\varphi(y)$ , удовлетворяющие неравенству

$$|\varphi(y)| \leq C_1 \exp[C|y|^{2-\varepsilon}] \quad (C > 0, \varepsilon > 0). \quad (15)$$

Таким образом, мы приходим к следующей теореме:

**Теорема 1.** Если  $\varphi(y, t)$  удовлетворяет неравенству (15), то решение уравнения (1) существует в классе обобщенных функций  $\varphi(s, t) \in \mathcal{E}T(Z_2^{2-\delta})$ , и это решение единственно.

Если корень характеристического уравнения (9) удовлетворяет неравенству

$$\operatorname{Re}(q_k^2) > -1, \quad (16)$$

т. е. лежит между ветвями гиперболы  $y^2 - x^2 = 1$  на комплексной плоскости, то мы назовем его устойчивым.

Пусть  $\varphi(y, t)$ ,  $\varphi_y'(y, t) \in L(-\infty; +\infty)$ . Тогда решение уравнения (1) будем искать в  $L(-\infty; +\infty)$ .

Применяя обычное преобразование Фурье к обеим частям уравнения (1), получим уравнение (6), решение которого будет (13). Если все корни характеристического уравнения устойчивы, то к  $\Gamma_0(s, t - \tau)$  можно применять обратное преобразование Фурье.

Для применения теоремы свертки под знаком интеграла в (13) функцию  $\tilde{\varphi}(s, \tau)$  заменим через  $\tilde{\varphi}_y(s, \tau) / -is_1$ .

Пусть  $\omega(y, t; q_k)$  — обратное преобразование функции  $\Gamma_0(s, t; q_k) / -is_1$ . Тогда

$$\omega(y, t; q_k) = -\frac{1}{2\pi i t} \exp\left[-\frac{y^2}{2a^2 t}\right] - \frac{aq_k}{2V\pi i \sqrt{1+q_k^2}} \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \exp\left(-\frac{y^2}{4a^2(1+q_k^2)t}\right) \operatorname{erfc}\left(-\frac{q_k}{\sqrt{1+q_k^2}} \frac{y}{2a\sqrt{t}}\right) \right\}. \quad (17)$$



Таким образом, решение уравнения (1) будет:

$$\phi(y, t) = \varphi(y, t) - \sum_{k=1}^{\nu} \sum_{j=1}^{n_k} (-1)^j \beta_{k,j} \int_0^t d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} \omega_{q_k}^{(j-1)}(y - \eta, t - \tau; q_k) \varphi'_\eta(\eta, \tau) d\eta. \quad (18)$$

Укажем, что перестановка интегралов и дифференцирование под знаком несобственных интегралов здесь вполне законны. Если  $\varphi'_\eta(\eta, \tau)$  удовлетворяет неравенству (15), то интегралы в первой части (18) существуют, и можно показать, что если  $\varphi(y, t)$  и ее производные по  $y$  до  $(m+1)$ -го порядка удовлетворяют неравенству (15), то функция  $\phi(y, t)$  — решение уравнения (1). В силу теоремы 1 оно единственно. Кроме того, можно указать случай, для которого уравнение (1) не имеет решения при неустойчивости корня характеристического уравнения, например:  $m = 2$ ,  $a_1 = 0$ ,  $a_2 > 1$ .

Таким образом, получаем следующую теорему.

**Теорема 2.** *Для того чтобы уравнение (1), когда  $\varphi(y, t)$  и ее производные по  $y$  до  $(m+1)$ -го порядка удовлетворяют неравенству (15), имело решение в классе обычных функций, необходимо и достаточно, чтобы все корни характеристического уравнения (9) были устойчивы.*

Харьковский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило  
1 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. И. Ким, ДАН, **113**, № 2 (1957). <sup>2</sup> И. М. Гельфанд, Г. М. Шиллов, Усп. матем. наук, **8**, в. 6 (58) (1953).

В. КУЗЬМИНОВ

О ГИПОТЕЗЕ П. С. АЛЕКСАНДРОВА  
В ТЕОРИИ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ГРУПП

(Представлено академиком П. С. Александровым 27 XII 1958)

В настоящей работе положительно решается следующая гипотеза П. С. Александрова:

Всякая ли бикомпактная топологическая группа диадична, т. е. является непрерывным образом прямого — тихоновского произведения  $D^\tau$  «двое-точий»  $D$ ?

Теорема 1. *Всякая бикомпактная топологическая группа диадична.*  
Эта теорема вытекает из указанных далее результатов А. Вейля <sup>(1)</sup>, Мостерта <sup>(2)</sup> и Виленкина <sup>(3)</sup> и из теоремы 2, выясняющей топологическое строение нульмерных бикомпактных групп.

Теорема 2. *Всякая нульмерная бикомпактная группа гомеоморфна некоторому  $D^\tau$ .*

Отложив доказательство этой теоремы, приведем необходимые для доказательства основной теоремы 1 сведения.

В <sup>(1)</sup> (стр. 103) доказана следующая не сформулированная явным образом теорема:

Теорема 3 (Вейль). *Всякая связная бикомпактная группа  $G$  изоморфна фактор-группе прямого произведения  $A \times \Sigma$  по некоторой подгруппе из центра, где  $A$  — абелева бикомпактная группа, а группа  $\Sigma$  изоморфна фактор-группе  $\Sigma^*/Z$  прямого произведения  $\Sigma^*$  компактных групп  $\Pi$  по некоторой подгруппе  $Z$  из центра группы  $\Sigma^*$ .*

Теорема 4 (Виленкин). *Всякая абелева бикомпактная группа диадична.*

Теорема 5 (Мостерт). *Всякая локально бикомпактная группа гомеоморфна прямому произведению некоторой связной топологической группы на некоторую нульмерную топологическую группу.*

Доказательство теоремы 1. В силу теорем 5 и 2 достаточно доказать теорему 1 для связных бикомпактных групп. Представляя произвольную связную бикомпактную группу  $G$  так, как это утверждает теорема 3, видим, что группа  $\Sigma^*$ , будучи прямым произведением компактов, диадична. Но тогда будет диадична и группа  $\Sigma$ , а в силу теоремы 4 и вся группа  $G$ , что и требовалось доказать.

Для доказательства теоремы 2 нужна следующая лемма.

Лемма. Пусть  $F$  — предельное пространство обратного спектра  $\{F_\alpha, \varphi_\alpha^\beta\}$  бикомпактных пространств  $F_\alpha$  с проекциями  $\varphi_\alpha^\beta$  (непрерывными отображениями пространств  $F_\beta$  на пространства  $F_\alpha$ ) и пусть существует бикомпакт  $G$  и непрерывные отображения  $\pi_\alpha$  бикомпакта  $G$  на соответствующие пространства  $F_\alpha$  такие, что выполняются условие транзитивности  $\pi_\alpha = \varphi_\alpha^\beta \pi_\beta$  и условие различения: для любых различных точек  $x$  и  $y$  бикомпакта  $G$  и некоторого индекса  $\alpha$  точки  $\pi_\alpha x$  и  $\pi_\alpha y$  различны; тогда имеется такое гомеоморфное отображение  $\xi$  бикомпакта

$G$  на пространство  $F$ , что  $\pi_\alpha = \varphi_\alpha \xi$ , где  $\varphi_\alpha$  — естественные «проекции» предельного пространства  $F$  на пространство  $F_\alpha$ .

Доказательство леммы. В силу условия транзитивности каждой точке  $x$  бикompакта  $G$  соответствует нить  $\xi(x)$  спектра  $\{F_\alpha, \varphi_\alpha^\beta\}$ , состоящая из образов  $\pi_\alpha(x)$  точки  $x$  при отображениях  $\pi_\alpha$ . Таким образом получаем отображение  $\xi$  бикompакта  $G$  в пространство  $F$  такое, что  $\varphi_\alpha(\xi(x)) = \pi_\alpha(x)$ . Оно непрерывно, так как для любой окрестности  $U$  нити  $\xi(x)$  существуют индекс  $\alpha = \alpha(U)$  и окрестность  $V$  точки  $\pi_\alpha(x)$  в пространстве  $F_\alpha$  такие, что  $\varphi_\alpha^{-1}(V) \subseteq U$ , стало быть,  $x \in \pi_\alpha^{-1}(V) \subseteq \xi^{-1}(U)$ , где  $\pi_\alpha^{-1}(V)$  — открытое множество в  $G$ . Отображение  $\xi$  взаимно-однозначно, так как в силу условия различения для разных точек  $x$  и  $y$  бикompакта  $G$  существует такой индекс  $\alpha$ , что  $\pi_\alpha x \neq \pi_\alpha y$ , а потому нити  $\xi(x)$  и  $\xi(y)$ , имея разные координаты в  $F_\alpha$ , различны в  $F$ . Докажем, наконец, что образ  $\xi(G)$  бикompакта  $G$  плотен в  $F$ . Пусть  $U$  — произвольное открытое множество бикompакта  $F$ . Снова найдем индекс  $\alpha = \alpha(U)$  и открытое множество  $V$  пространства  $F_\alpha$  такие, что  $\varphi_\alpha^{-1}(V) \subseteq U$ . Так как отображение  $\pi_\alpha$  является отображением бикompакта  $G$  на бикompакт  $F_\alpha$ , то найдется такая точка  $x \in G$ , что  $\pi_\alpha x \in V$ . Значит,  $\xi(x) \in \varphi_\alpha^{-1}(\pi_\alpha(x)) \subseteq \varphi_\alpha^{-1}(V)$ , что и требовалось доказать. Отсюда получаем, что отображение  $\xi$  является отображением на бикompакт  $F$ , так как непрерывный образ  $\xi(G)$  бикompакта  $G$ , будучи всюду плотным и замкнутым множеством в  $F$ , может только совпадать с  $F$ . Но  $\xi$  гомеоморфно, так как оно взаимно-однозначно и непрерывно отображает бикompакт на бикompакт. Равенство  $\pi_\alpha = \varphi_\alpha \xi$  очевидно. Лемма доказана.

Доказательство теоремы 2. Введем предварительно следующие обозначения. Пусть  $G$  — нульмерная бикompактная группа,  $G_0 \supset G_1 \supset \dots \supset G_\alpha \supset \dots \supset G_{\alpha_0}$  — трансфинитная последовательность убывающих подгрупп  $G_\alpha$  группы  $G$ , удовлетворяющих условиям: 1)  $G_0 = G$ ,  $G_{\alpha_0} = e$ , где  $e$  — единица группы  $G$ ; 2) для любого трансфинитного неопредельного числа  $\alpha$  группа  $G_\alpha$  — открытый и замкнутый нормальный делитель в  $G_{\alpha-1}$ ; 3) для любого трансфинитного предельного числа  $\beta$  всегда  $G_\beta = \bigcap_{\alpha < \beta} G_\alpha$ ; 4) если  $\alpha \neq \beta$ , то  $G_\alpha \neq G_\beta$ .

А. Для группы  $G$  такую трансфинитную последовательность групп  $G_\alpha$  легко построить с помощью известной теоремы Понтрягина (см. (4), стр. 140) о том, что в любой окрестности единицы нульмерной бикompактной группы содержится открыто-замкнутый нормальный делитель.

Пусть теперь  $F_\alpha = G/G_\alpha$ , а  $K_\beta = G_{\beta-1}/G_\beta$  для любого неопредельного числа  $\beta$ . Очевидно,  $F_{\alpha_0} = G$ . Легко заметить, что группы  $K_\beta$  конечны. Обозначим через  $\pi_\alpha$  естественный гомоморфизм группы  $G$  на фактор-пространство  $F_\alpha$ . Нетрудно видеть, что  $G_\beta \subseteq G_\alpha \subseteq G$ , если  $\alpha \leq \beta \leq \alpha_0$ , и что фактор-пространство  $F_\beta = G/G_\beta$  является расслоенным пространством с базой  $F = G/G_\alpha$  и слоем  $G_\alpha/G_\beta$  (см. (5), стр. 57), для которого естественные гомоморфизмы  $\varphi_\alpha^\beta$  фактор-пространств  $F_\beta$  на фактор-пространства  $F_\alpha$  являются «проекциями» этого расслоенного пространства на базу  $F_\alpha$ . Так как при этом выполняются условия транзитивности  $\varphi_\alpha^\gamma = \varphi_\alpha \varphi_\beta^\gamma$  и  $\pi_\alpha = \varphi_\alpha^\beta \pi_\beta$ , то мы имеем обратный спектр  $\{F_\alpha, \varphi_\alpha^\beta\}$ .

Б. Для любого предельного числа  $\gamma$  имеем  $F_\gamma = \lim_{\leftarrow} \{F_\alpha, \varphi_\alpha^\beta\}$ , при этом естественные отображения  $\varphi_\alpha^\gamma$  являются естественными проекциями предельного пространства  $F_\gamma$  на  $F_\alpha$ .

Установим сначала, что для любых двух различных элементов  $x$  и  $y$  из бикompакта  $F_\gamma$  существует индекс  $\alpha$  такой, что  $\varphi_\alpha^\gamma x \neq \varphi_\alpha^\gamma y$ . В самом деле, так как  $x$  и  $y$  являются смежными классами группы  $G$  по подгруппе  $G_\gamma$ , то существуют такие элементы  $x_0$  и  $y_0$  группы  $G$ , что  $x = x_0 G_\gamma$ ,  $y = y_0 G_\gamma$  и  $y_0 \notin x_0 G_\gamma$ . Но  $G_\gamma = \bigcap_{\alpha < \gamma} G_\alpha$  и, значит,  $x_0 G_\gamma = \bigcap_{\alpha < \gamma} x_0 G_\alpha$ . Поэтому



существует такой индекс  $\alpha$ , что  $y_0 \notin x_0 G_\alpha$ . Значит,  $\pi_\alpha x_0 \neq \pi_\alpha y_0$ , но  $\pi_\alpha x_0 = \varphi_\alpha^\gamma \cdot \pi_\alpha x_0 = \varphi_\alpha^\gamma x$ . Так как верно и аналогичное равенство  $\pi_\alpha y_0 = \varphi_\alpha^\gamma y$ , то  $\varphi_\alpha^\gamma x \neq \varphi_\alpha^\gamma y$ .

Итак, выполнены все условия леммы 1. Значит, утверждение Б верно.  
В. Для любого числа  $\gamma$  пространство  $F_\gamma$  гомеоморфно топологическому (тихоновскому) произведению групп  $K_\alpha$ ,  $\alpha < \gamma$ ,  $F_\alpha \approx \prod_{\alpha < \gamma} K_\alpha$ ; при этом гомеоморфизм  $\varphi_\beta^\gamma$  является проекцией произведения  $\prod_{\alpha < \gamma} K_\alpha$  на произведение

$\prod_{\alpha < \beta} K_\alpha$  в обычном смысле.

Доказательство проведем по индукции. Для  $\gamma = 0$  утверждение В верно. Допустим, что оно верно и для всех чисел  $\beta$ , меньших числа  $\alpha$ . Если число  $\gamma$  непредельное, то пространство  $F_\gamma$  является расслоенным пространством со слоем  $K_\gamma$  и базой  $F_{\gamma-1}$ , и при этом отображение  $\varphi_{\gamma-1}^\gamma$  является проекцией этого расслоенного пространства на базу  $F_{\gamma-1}$ . Так как группа  $K_\gamma$  конечна, то пространство  $F_\gamma$  гомеоморфно прямому произведению  $K_\gamma \times F_{\gamma-1}$ . Следовательно,  $F_\gamma \approx \prod_{\alpha < \gamma} K_\alpha$ . Пусть теперь число  $\gamma$  предельное. Тогда обратный спектр  $\{F_\alpha, \varphi_\alpha^\beta\}$ ,  $\alpha, \beta < \gamma$ , с предельным пространством  $F_\gamma$  и бикомпакт  $\prod_{\alpha < \gamma} K_\alpha$ , для которого непрерывная проекция  $\pi_\beta$  произведения  $\prod_{\alpha < \gamma} K_\alpha$  на «меньшие» произведения  $\prod_{\alpha < \beta} K_\alpha = F_\beta$  (по индуктивному предположению), удовлетворяют условию  $\pi_\alpha = \varphi_\alpha^\beta \pi_\beta$ . Следовательно, выполняются условия леммы 1, так как выполнены условия транзитивности и условия различения. Значит, бикомпакт  $F_\gamma$  гомеоморфен произведению  $\prod_{\alpha < \gamma} K_\alpha$ , так что гомоморфизмы  $\varphi_\alpha^\gamma$  являются естественными проекциями в этом произведении.

Итак,  $G = F_{\alpha_0} \approx \prod_{\alpha < \alpha_0} K_\alpha$ . Заметим, наконец, что произведение любого числа конечных пространств гомеоморфно  $D^\tau$  (см. (4), стр. 136), чем доказательство теоремы 2, а вместе с ней и теоремы 1, полностью завершается.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
4 V 1958

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Вейль, Интегрирование в топологических группах и его применение, ИЛ, 1950. <sup>2</sup> P. S. Mostert, Duke Math. J., 23, 1, 57 (1956). <sup>3</sup> Н. Я. Виленькин, Усп. матем. наук, 13, в. 6, 79 (1958). <sup>4</sup> Л. С. Понтрягин, Непрерывные группы, М., 1954. <sup>5</sup> Н. Стинрод, Топология косых произведений, ИЛ, 1953.

Н. А. ЛЕБЕДЕВ

# ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРОДОЛЖЕНИЯ СТЕПЕННЫХ РЯДОВ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 2 I 1959)

Пусть  $G$  — односвязная область комплексной плоскости  $z$ , граница которой  $L$  содержит более одной точки. Пусть точка  $a \in G$ . Обозначим:  $w = \Phi(z)$  — функция, которая конформно отображает область  $G$  на область  $|w| > \rho$ ,  $\rho > 0$ , такая, что в окрестности точки  $a$  функция  $\Phi(z)$  имеет разложение

$$\Phi(z) = \frac{1}{z-a} + \alpha_0 - \alpha_1(z-a) + \dots \quad \text{при } a \neq \infty,$$

$$\Phi(z) = z + \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{z} + \dots \quad \text{при } a = \infty;$$

$z = \phi(w)$  — функция, обратная для  $w = \Phi(z)$ ;  $L_R$  ( $R > \rho$ ) — образ окружности  $|w| = R$  при отображении функцией  $z = \phi(w)$ ;  $G_R$  ( $R > \rho$ ) — область плоскости  $z$ , содержащая точку  $a$  и ограниченная кривой  $L_R$ . При  $k = 0, 1, 2, \dots$  имеем

$$\Phi(z)^k = b_0^{(k)} + \frac{b_1^{(k)}}{z-a} + \dots + \frac{b_k^{(k)}}{(z-a)^k} + \sum_{v=1}^{\infty} \alpha_v^{(k)} (z-a)^v \quad \text{при } a \neq \infty,$$

$$\Phi(z)^k = b_0^{(k)} + b_1^{(k)}z + \dots + b_k^{(k)}z^k + \sum_{v=1}^{\infty} \frac{\alpha_v^{(k)}}{z^v} \quad \text{при } a = \infty.$$

Теорема 1. Пусть дан ряд

$$f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1}(z-a)^k \quad \text{при } a \neq \infty, \quad f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_k}{z^{k+1}} \quad \text{при } a = \infty, \quad (1)$$

сходящийся в некоторой окрестности точки  $a$ .

1) Для того чтобы ряд (1) сходил к функции  $f(z)$ , регулярной в области  $G$  и имеющей в точке  $z = \infty$ , если  $\infty \in G$ , нуль не ниже второго порядка, необходимо и достаточно выполнения условия

$$\overline{\lim}_{k \rightarrow \infty} \sqrt[k]{|\delta_k|} = R \leq \rho,$$

где  $\delta_k = b_0^{(k)}a_0 + b_1^{(k)}a_1 + \dots + b_k^{(k)}a_k$ .

2) Для того чтобы ряд (1) сходил к функции  $f(z)$ , регулярной в области  $G_R$  ( $R > \rho$ ) и имеющей в точке  $z = \infty$ , если  $\infty \in G_R$ , нуль не ниже второго порядка, необходимо и достаточно выполнения условия

$$\overline{\lim}_{k \rightarrow \infty} \sqrt[k]{|\delta_k|} = R.$$

3) Кроме того

$$f(z) = \Phi'(z) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\delta_k}{\Phi(z)^{k+1}}$$

для всех  $z \in G$  при  $R \leq \rho$  и для всех  $z \in G_R$  при  $R > \rho$ .

Доказательство. Функция  $f(\phi(w))\phi'(w)$  регулярна в некоторой окрестности  $|w| > r_0$  точки  $w = \infty$  и, следовательно, разлагается в этой окрестности в ряд Лорана:

$$f(\phi(w))\phi'(w) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\gamma_k}{w^{k+1}}.$$

Задав число  $r > r_0$ , имеем

$$\gamma_k = \frac{1}{2\pi i} \int_{|w|=r} w^k f(\phi(w))\phi'(w) dw = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_n} \Phi(z)^k f(z) dz.$$

Последний интеграл равен коэффициенту при  $\frac{1}{z-a}$ , если  $a \neq \infty$  (при  $\frac{1}{z}$ , если  $a = \infty$ ) в разложении в ряд Лорана в окрестности точки  $a$  функции  $\Phi(z)^k f(z)$ . Следовательно,  $\gamma_k = b_0^{(k)} a_0 + b_1^{(k)} a_1 + \dots + b_k^{(k)} a_k = \delta_k$ . Итак,

$$F(w) = f(\phi(w))\phi'(w) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\delta_k}{w^{k+1}}. \quad (2)$$

Для того чтобы функция  $f(z)$  была регулярной в  $G_R$  ( $R > \rho$ ) (либо в  $G$ ), необходимо и достаточно, чтобы функция  $F(w)$  была регулярна в области  $|w| > R$  ( $R > \rho$ ) (соответственно в области  $|w| > R$ ,  $R \leq \rho$ ). Отсюда и из теоремы Коши — Адамара о радиусе сходимости степенного ряда, примененной к ряду (2), получаем требуемые утверждения 1) и 2). Для получения утверждения 3) достаточно в формуле (2) положить  $w = \Phi(z)$ . Теорема доказана.

Замечание 1. При  $a = \infty$  требование, чтобы точка  $z = \infty$  была нулем не ниже второго порядка, излишне.

Замечание 2. При  $a \neq \infty$  от требования, чтобы функция  $f(z)$  имела точку  $z = \infty$  нулем не ниже второго порядка, можно освободиться за счет незначительного усложнения формулы для  $\delta_n$  и формулы для функции  $f(z)$  в утверждении 3) теоремы. (Нужно рассмотреть, например, функцию  $f(\phi(w))\phi'(w)(w - w_0)^2$ , где  $w_0 = \Phi(\infty)$ ).

Замечание 3. Утверждение 1) теоремы при  $a = \infty$  совпадает с теоремой В. П. Хавина (<sup>1</sup>), доказанной им методом функционального анализа.

Если применить теорему 1 к ряду (1) при  $a = \infty$  и области  $G = G_{r, \theta}$ :  $|z - re^{i\theta}| > \rho$  при достаточно малых  $\rho > 0$  и всевозможных  $r > 0$ ,  $0 \leq \theta < 2\pi$ , то, как следствие теоремы 1, будет получена:

Теорема 2. Пусть ряд

$$f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_k}{z^{k+1}} \quad (3)$$

сходится в некоторой окрестности точки  $z = \infty$ . Положим  $(C_k^n = \frac{n!}{k!(n-k)!})$

$$R_{r, \theta} = \varlimsup_{k \rightarrow \infty} r \left( \sqrt[k]{\left| \sum_{v=0}^{\infty} (-1)^v C_v^k r^{-v} e^{-iv\theta} a_v \right|} - 1 \right), \quad r > 0, 0 \leq \theta < 2\pi,$$

$$R_0 = \lim_{r \rightarrow +\infty} R_{r, \theta}$$



(функция  $R_{r, \theta}$  ограничена и возрастает при возрастании  $r$ ). Тогда аналитическая функция  $f(z)$ , определяемая рядом (3), регулярна в бесконечной области  $G$ , ограниченной огибающей семейства прямых

$$z = e^{i\theta}it - R_{\theta}e^{i\theta}, \quad -\infty < t < +\infty,$$

зависящих от параметра  $\theta$ ,  $0 \leq \theta < 2\pi$ .

Можно дать и ряд других теорем, аналогичных теоремам 1 и 2, связанных с аналитическим продолжением степенных рядов и с теоремой Коши — Адамара о радиусе сходимости степенного ряда. В частности, ряд результатов переносится на многостные области.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
30 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. П. Хавин, ДАН, 118, № 5, 879 (1958).

И. В. ЛИВАРТОВСКИЙ

# НЕКОТОРЫЕ КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С РАЗРЫВНЫМИ ПРАВЫМИ ЧАСТЯМИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 18 XII 1958)

В работах М. А. Айзермана и Ф. Р. Гантмахера <sup>(1,2)</sup> было определено линейное приближение для системы дифференциальных уравнений

$$\frac{dz}{dt} \equiv f(z, t) \quad (1)$$

с разрывными периодическими ( $f(z, t + \tau) \equiv f(z, t)$ ) правыми частями и доказаны теоремы об устойчивости периодического решения, являющиеся аналогами известных теорем Ляпунова. В настоящей заметке исследуется устойчивость любого (периодического и непериодического) решения системы (1) с разрывными непериодическими, в общем случае, правыми частями. Линейное приближение определяется так же, как в работах <sup>(1,2)</sup>. Для «разрывного» случая устанавливаются критерии устойчивости, являющиеся обобщениями теорем К. П. Персидского <sup>(3)</sup>, О. Перрона <sup>(4)</sup> и И. Г. Малкина <sup>(5)</sup>, доказанных авторами для непрерывных систем. При этом вводится обобщенная функция Ляпунова и доказываются теоремы существования такой функции для разрывной системы линейного приближения.

1. Рассмотрим систему (1), в которой вектор-функция  $f(z, t)$  задана в  $(n + 1)$ -мерном пространстве  $zt$  внутри криволинейного цилиндра  $C$ , осью которого является интегральная кривая  $z = z^0(t)$ . Пусть бесконечная последовательность поверхностей  $F_\alpha(z, t) = 0$  пересекает цилиндр  $C$  на области  $H_\alpha$ , пересекая кривую  $z = z^0(t)$  при  $t = t_\alpha$  в точках  $M_\alpha$  \*. Поверхности  $F_\alpha = 0$  и плоскости  $t = t_\alpha$  разбивают цилиндр  $C$  на центральные и угловые области. Последние расположены между поверхностями  $F_\alpha = 0$  и соответствующими плоскостями  $t = t_\alpha$ .

Предполагаются выполненными следующие условия:

1°. Функция  $f$  непрерывна в каждой области  $H_\alpha$  (включая границы  $F_\alpha = 0$  и  $F_{\alpha+1} = 0$ ), а при переходе через поверхности  $F_\alpha = 0$  может испытывать только разрывы 1-го рода, величины которых  $\xi_x$  в точках  $M_\alpha$  ограничены в своей совокупности.

2°. Выполняются условия, обеспечивающие в каждой области  $H_\alpha$  существование и единственность решения системы (1) при заданных начальных условиях и непрерывную зависимость его от начальных значений, а также условия беспрепятственного продолжения по непрерывности интегральных кривых из любой области  $H_\alpha$  в смежную  $H_{\alpha+1}$ .

3°. В каждой центральной области

$$f(z, t) - f(z^0, t) = P(t)(z - z^0) + R(z, t) \quad (2)$$

\* Здесь и всюду далее индекс  $\alpha$  пробегает значения  $1, 2, \dots, \infty$ , а длины интервалов  $(t_\alpha, t_{\alpha+1})$  ограничены снизу положительным числом:  $t_{\alpha+1} - t_\alpha \geq T > 0$ .

где  $P(t)$  — непрерывная в каждом интервале  $t_\alpha \leq t \leq t_{\alpha+1}$  и ограниченная при  $t \geq 0$  матрица, а  $R(z, t)$  — нелинейный остаток, удовлетворяющий неравенству\*\*

$$|R(z, t)| < a|z - z^0| \quad (t \geq 0, a = \text{const}). \quad (3)$$

4°. Имеющие место в угловых областях, расположенных под плоскостью  $t = t_\alpha$  и над этой плоскостью, соответственно, предельные соотношения  $f(z, t) - f(z^0, t) \rightarrow +\xi_\alpha$  и  $f(z, t) - f(z^0, t) \rightarrow -\xi_\alpha$  при  $(z, t) \rightarrow M_\alpha$  выполняются равномерно относительно  $\alpha$ .

5°. Поверхности  $F_\alpha = 0$  не пересекаются друг с другом внутри цилиндра  $C$ . Каждая поверхность  $F_\alpha = 0$  непрерывная, а в точках  $M_\alpha$  гладкая. По одну сторону поверхности  $F_\alpha = 0$  имеет место  $F_\alpha > 0$ , а по другую  $F_\alpha < 0$ .

6°. Вдоль интегральной кривой

$$\left(\frac{dF_\alpha}{dt}\right)_{M_\alpha}^- \neq 0, \quad \frac{(dF_\alpha/dt)_{M_\alpha}^+}{(dF_\alpha/dt)_{M_\alpha}^-} \geq \Gamma > 0, \quad (4)$$

где  $\frac{dF_\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial F_\alpha}{\partial z} \dot{f}\right)_{z=z^0(t)}$ ,  $\frac{\partial F_\alpha}{\partial z}$  — вектор-градиент (строка), а индексы  $+$  и  $-$  означают соответственно значения при  $t = t_\alpha + 0$  и  $t = t_\alpha - 0$ .

Из неравенств (4) следует, что уравнения частей поверхности  $F_\alpha = 0$ , расположенных под плоскостью  $t = t_\alpha$  и над этой плоскостью, можно записать соответственно в виде

$$t_\alpha - t = h_\alpha^-(z - z^0) + o(|z - z^0|), \quad t_\alpha - t = h_\alpha^+(z - z^0) + o(|z - z^0|), \quad (5)$$

где вектор-строка  $h_\alpha^\pm = \left[\frac{\partial F_\alpha}{\partial z} \left/ \left(\frac{dF_\alpha}{dt}\right)^\pm\right.\right]_{M_\alpha}$ . Предполагается, что величины  $h_\alpha^\pm$  ограничены в своей совокупности, а имеющее место в (5) предельное соотношение

$$\frac{o(|z - z^0|)}{|z - z^0|} \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad |z - z^0| \rightarrow 0$$

выполняется равномерно относительно  $\alpha$ .

2. Линейное приближение системы (1) определим как совокупность:  
а) системы линейных дифференциальных уравнений

$$\frac{dx}{dt} = P(t)x, \quad (6)$$

которым удовлетворяет решение  $x = x(t)$  внутри каждого интервала  $t_\alpha \leq t \leq t_{\alpha+1}$ ;

б) условий разрывов при  $t = t_\alpha$  интегральных кривых  $x = x(t)$ , определяемых формулами

$$x_\alpha^+ = S_\alpha x_\alpha^-, \quad (7)$$

где матрица  $S_\alpha = \|(S_\alpha)_{ik}\|_1^n$ ;  $(S_\alpha)_{ik} = \delta_{ik} + \xi_{\alpha i} h_{\alpha k}^-$ ;  $\delta_{ik}$  — символ Кронекера;  $\xi_{\alpha i}$  и  $h_{\alpha k}^-$  — соответствующие координаты векторов  $\xi_\alpha$  и  $h_\alpha^-$ .

\* Говоря об интервалах  $t_\alpha \leq t \leq t_{\alpha+1}$ , будем всегда иметь в виду также и интервал  $0 \leq t \leq t_1$ .

\*\* Длину вектора  $z$  с координатами  $z_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) определим равенством  $|z| = \left\{ \sum_{i=1}^n |z_i|^2 \right\}^{1/2}$ .



Переходим к критериям устойчивости.

**Теорема 1.** Если элементы фундаментальной матрицы

$$X(t, t_0) = \|x_{ik}(t, t_0)\|_1^n \quad (x_{ik}(t, t_0) = \delta_{ik}; i, k = 1, 2, \dots, n)$$

системы линейного приближения (6) + (7) при любых  $t_0 \geq 0$  и  $t \geq t_0$  удовлетворяют соотношениям

$$|x_{ik}(t, t_0)| < B e^{-\beta(t-t_0)} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n),$$

где  $B, \beta$  — не зависящие от  $t_0$  положительные постоянные, то решение  $z = z^0(t)$  системы (1) асимптотически устойчиво, если только постоянная  $a$  в неравенстве (3) достаточно мала.

При доказательстве теоремы прежде всего устанавливается, что для всякой системы линейного приближения (6) + (7) можно построить разрывное при  $t = t_\alpha$  преобразование Ляпунова\*

$$x = L(t)y, \quad (8)$$

приводящее ее к системе с непрерывной и ограниченной при  $t \geq 0$  матрицей коэффициентов  $A(t)$  и непрерывными решениями:

$$\frac{dy}{dt} = A(t)y, \quad y_\alpha^+ = y_\alpha^-. \quad (9)$$

Если обычно (см. (6, 7)) при разыскании преобразования Ляпунова необходимо знание решений соответствующей системы дифференциальных уравнений, то в данном случае построение преобразования (8) осуществляется по заданным матрицам  $S_\alpha$  и  $P(t_\alpha \pm 0)$ . С помощью преобразования (8) система (1), переписанная предварительно в отклонениях  $x = z - z^0$ , приводится к переменным  $y$ . Для полученного после такого преобразования линейного приближения (9) в силу условий настоящей теоремы (согласно И. Г. Малкину (5)) существует функция Ляпунова. Исследуя изменение значений этой функции вдоль интегральных кривых нелинейной системы, убеждаемся в справедливости теоремы. При этом особого исследования требует поведение интегральных кривых в угловых областях, где не имеет места разложение (2).

**Теорема 2.** Если для произвольной ограниченной при  $t \geq 0$  и кусочно-непрерывной вектор-функции  $\omega(t)$  с разрывами лишь при  $t = t_\alpha$ , определяемыми формулами  $\omega_\alpha^+ = S_\alpha \omega_\alpha^-$ , любое решение системы

$$\frac{dx}{dt} = P(t)x + \omega(t),$$

удовлетворяющее этим уравнениям внутри каждого интервала  $t_\alpha \leq t \leq t_{\alpha+1}$  и испытывающее при  $t = t_\alpha$  разрывы  $x_\alpha^+ = S_\alpha x_\alpha^-$ , ограничено при  $t \geq 0$ , то решение  $z = z^0(t)$  системы (1) асимптотически устойчиво, если только постоянная  $a$  в неравенстве (3) достаточно мала.

Для доказательства теоремы система (6) + (7) приводится двумя последовательными преобразованиями (8) и О. Перрона (7) к системе с треугольной непрерывной и ограниченной матрицей коэффициентов. Для такой системы в силу условий настоящей теоремы из исследований О. Перрона (4) и И. Г. Малкина (8) следует существование функции Ляпунова, с помощью которой и проводится дальнейшее доказательство.

Установленные выше критерии эквивалентны между собой.

Прежде чем перейти к третьему критерию устойчивости, введем некоторые определения. Рассмотрим функцию  $V(x, t)$ , определенную в области

$$t \geq 0, \quad |x| \leq H \quad (H = \text{const}). \quad (10)$$

\* За исключением разрывности при  $t = t_\alpha$  свойства матрицы  $L(t)$  такие же, как и в классическом случае, т. е. в каждом интервале  $t_\alpha \leq t \leq t_{\alpha+1}$  существуют матрицы  $L^{-1}$  и  $dL/dt$ , которые, так же как и  $L$ , ограничены при  $t \geq 0$ .

Будем предполагать, что функция  $V$  обращается в нуль при  $x = 0$  и произвольном  $t$ , обладает непрерывными частными производными по всем переменным в каждой из областей  $[t_\alpha \leq t \leq t_{\alpha+1}, |x| \leq H]$  и может иметь только разрывы 1-го рода при  $t = t_\alpha$ . Будем говорить, что функция  $V$  допускает бесконечно малый высший предел, если она стремится к нулю при  $|x| \rightarrow 0$  равномерно относительно  $t$ . Функция  $V(x, t)$  называется определенно-положительной, если она в области (10) удовлетворяет неравенству  $V(x, t) \geq W(x)$ , где  $W(0) = 0$  и  $\inf_{0 < l \leq |x| \leq h} W(x) > 0$  для любого  $l$ :

$0 < l \leq H$ . Функция  $V(x, t)$  называется определенно-отрицательной, если  $-V(x, t)$  является определенно-положительной.

**Теорема 3.** Если существует допускающая бесконечно малый высший предел  $u$ , удовлетворяющая соотношениям

$$V(S_\alpha x, t_\alpha + 0) = V(x, t_\alpha - 0)$$

знакоопределенная функция  $V(x, t)$ , производная которой в силу (6) + (7) является знакоопределенной, знака противоположного с  $V$ , то решение  $z = z^0(t)$  системы (1) асимптотически устойчиво, если только постоянная  $a$  в неравенстве (3) достаточно мала.

Ход доказательства теоремы заключается в следующем: составляется функция  $V_1(y, t) = V(Ly, t)$  и устанавливается, что она допускает бесконечно малый высший предел и является непрерывной знакоопределенной функцией, производная которой в силу (9) есть функция знакоопределенная, знака, противоположного с  $V_1$ . В дальнейшем доказательство проводится при помощи функции  $V_1$ .

Относительно функций Ляпунова  $V$ , удовлетворяющих условиям последней теоремы, имеют место следующие утверждения.

**Теорема 4.** Для существования функции Ляпунова, удовлетворяющей условиям теоремы 3, необходимо и достаточно выполнение условий теоремы 1.

**Теорема 5.** Если существует какая-либо функция Ляпунова, удовлетворяющая условиям теоремы 3, то существует функция Ляпунова, являющаяся квадратичной формой  $V(x, t) = \sum_{i, k=1}^n v_{ik}(t) x_i x_k$  и удовлетворяющая соотношениям:

$$c_1 |x|^2 \leq V(x, t) \leq c_2 |x|^2, \quad 0 < c_1 < c_2;$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) Px + \frac{\partial V}{\partial t} \leq -c_3 |x|^2, \quad c_3 > 0;$$

$$\|v_{ik}(t_\alpha + 0)\|_1^n = (S_\alpha^{-1})' \|v_{ik}(t_\alpha - 0)\|_1^n S_\alpha^{-1},$$

где  $\|v_{ik}\|_1^n$  — матрица коэффициентов формы  $V$ , а значок ' означает транспонирование матрицы.

Московский физико-технический  
институт

Поступило  
16 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. А. Айзерман, Ф. Р. Гантмахер, ДАН, **116**, № 4, 527 (1957).
- <sup>2</sup> М. А. Айзерман, Ф. Р. Гантмахер, Прикл. матем. и мех., **21**, в. 5, 658 (1957).
- <sup>3</sup> К. П. Персидский, Изв. Физ.-матем. общ. при Казанск. унив., **8**, 47 (1936).
- <sup>4</sup> О. Реггон, Math. Zs., **32**, 703 (1930).
- <sup>5</sup> И. Г. Малкин, Сбор. тр. Казанск. авиац. инст., № 2, 21 (1934).
- <sup>6</sup> Н. Г. Четаев, Устойчивость движения, 1946.
- <sup>7</sup> О. Реггон, Math. Zs., **32**, 465 (1930).
- <sup>8</sup> И. Г. Малкин, Сборн. тр. Казанск. авиац. инст., № 3, 7 (1935).

С. Г. МИХЛИН

# ДВЕ ТЕОРЕМЫ О РЕГУЛЯРИЗАТОРАХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 10 XII 1958)

Пусть  $E_1$  и  $E_2$  — пространства Банаха, и пусть  $A \in (E_1 \rightarrow E_2)$  — замкнутый \* оператор. Ограниченный оператор  $B \in (E_2 \rightarrow E_1)$  называется регуляризатором оператора  $A$ , если  $BA = I + T$ , где  $I$  — тождественный, а  $T$  — вполне непрерывный операторы в  $E_1$ . Регуляризатор называется эквивалентным, если уравнения  $Au = f$  и  $BAu = Bf$  равносильны, каков бы ни был элемент  $f \in E_2$ . Для того чтобы регуляризатор был эквивалентным, необходимо и достаточно, чтобы он не имел нетривиальных нулей, т. е. чтобы уравнение  $Bv = 0$  имело единственное решение  $v = 0$ . Если оператор  $A$  имеет регуляризатор, то подпространство нулей оператора  $A$  конечномерно.

**Теорема 1.** Если у замкнутого оператора  $A$  существует регуляризатор, то этот оператор нормально разрешим \*\*.

В силу известной теоремы Хаусдорфа, достаточно доказать, что множество  $R(A)$  значений оператора  $A$  замкнуто.

Пусть  $f \in R(A)$ . Существует элемент  $\varphi_0 \in D(A)$  такой, что  $A\varphi_0 = f$ . Если  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$  — базис подпространства нулей оператора  $A$ , то общее решение уравнения  $A\varphi = f$  имеет вид

$$\varphi = \varphi_0 + \sum_{i=1}^n a_i \varphi_i, \quad a_i = \text{const.} \quad (1)$$

По теореме Ф. Риса <sup>(2)</sup> среди элементов (1) существует хотя бы один элемент  $\tilde{\varphi}$  с наименьшей нормой. Докажем существование такой постоянной  $C$ , что

$$\|\tilde{\varphi}\| \leq C \|f\|, \quad f \in R(A). \quad (2)$$

Имеем  $BA\tilde{\varphi} = \tilde{\varphi} + T\tilde{\varphi} = Bf$ . Пусть отношение  $\|\tilde{\varphi}\|/\|f\|$  неограничено. Тогда существуют последовательности  $\{\tilde{\varphi}^{(n)}\}$  и  $\{f^{(n)}\}$ ,  $f^{(n)} = A\tilde{\varphi}^{(n)}$ , такие, что  $\|\tilde{\varphi}^{(n)}\| = 1$  и  $\|f^{(n)}\| \rightarrow 0$ . Из  $\{\tilde{\varphi}^{(n)}\}$  выделим такую подпоследовательность  $\{\tilde{\varphi}^{(n_k)}\}$ , чтобы существовал предел  $\lim T\tilde{\varphi}^{(n_k)} = -\varphi^{(0)}$ . Тогда  $\tilde{\varphi}^{(n_k)} \rightarrow \varphi^{(0)}$ ; одновременно  $A\tilde{\varphi}^{(n_k)} \rightarrow 0$ . Так как оператор  $A$  замкнут, то  $\varphi^{(0)} \in D(A)$ ,  $A\varphi^{(0)} = 0$  и  $A(\tilde{\varphi}^{(n_k)} - \varphi^{(0)}) = f^{(n_k)}$ . Из всех решений уравнения  $A\varphi = f^{(n_k)}$  элемент  $\tilde{\varphi}^{(n_k)}$  обладает наименьшей нормой, поэтому  $\|\tilde{\varphi}^{(n_k)} - \varphi^{(0)}\| \geq \|\tilde{\varphi}^{(n_k)}\| = 1$ , что невозможно, так как  $\tilde{\varphi}^{(n_k)} \rightarrow \varphi^{(0)}$ .

\* В заметке рассматриваются аддитивные и однородные операторы.

\*\* В частном случае, когда  $E_1$  и  $E_2$  совпадают с некоторым гильбертовым пространством, теорема 1 была доказана в <sup>(1)</sup>.



Пусть теперь  $f \in \overline{R(A)}$ . Существует последовательность  $\{f_n\}$  такая, что  $f_n \in R(A)$  и  $f_n \rightarrow f$ . Каждому элементу  $f_n$  приведем в соответствие элемент  $\varphi_n$  наименьшей нормы, для которого  $A\tilde{\varphi}_n = f_n$  и, следовательно,  $BA\tilde{\varphi}_n = \tilde{\varphi}_n + T\tilde{\varphi}_n = Bf_n$ . В силу неравенства (2) нормы элементов  $\tilde{\varphi}_n$  ограничены в совокупности; выбрав из них такую подпоследовательность  $\{\tilde{\varphi}_{n_k}\}$ , чтобы существовал  $\lim T\tilde{\varphi}_{n_k}$ , легко найдем, что существует  $\varphi = \lim \tilde{\varphi}_{n_k}$  и что  $A\varphi = f$ . Отсюда  $R(A) = \overline{R(A)}$ , что и требовалось доказать.

**Теорема 2.** Для того чтобы замкнутый оператор  $A$  имел эквивалентный регуляризатор, необходимо и достаточно, чтобы этот оператор был нормально разрешим и чтобы его индекс\* был конечным и неотрицательным.

**Необходимость.** Пусть  $B$  — эквивалентный регуляризатор. Из теоремы 1 следует нормальная разрешимость оператора  $A$ . Обозначим через  $\omega_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$ , нули «фредгольмовского» уравнения  $(BA)^*\omega = A^*B^*\omega = 0$ . Уравнение  $BA\varphi = Bf$ , а с ним и ему эквивалентное уравнение  $A\varphi = f$ , разрешимо тогда и только тогда, когда

$$(Bf, \omega_k) = (f, B^*\omega_k) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad (3)$$

Элементы  $\psi_k = B^*\omega_k$  суть нули оператора  $A^*$ . Линейно независимых с  $\psi_k$  нулей этот оператор не имеет. Действительно, если  $\tilde{\psi}$  — такой нуль, то для разрешимости уравнения  $A\varphi = f$  необходимо  $(f, \tilde{\psi}) = 0$ , что противоречит достаточности условий (3). Таким образом, оператор  $A^*$  имеет  $\leq n$  нулей, а оператор  $A$  — ровно  $n$  нулей, столько же, сколько их имеют «фредгольмовские» операторы  $(BA)^*$  и  $BA$ .

**Достаточность.** Обозначим через  $E_1^{(2)}$  подпространство нулей оператора  $A$  и через  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$  — его базис. Можно построить элементы  $\alpha_j \in E_1^*$  так, чтобы  $(\alpha_j, \varphi_k) = \delta_{jk}$ . Для любого элемента  $u \in E_1$  положим  $u = u' + u''$ , где

$$u' = \sum_{k=1}^n (\alpha_k, u) \varphi_k.$$

Элементы вида  $u''$  характеризуются равенствами  $(\alpha_k, u'') = 0$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$ ; множество этих элементов есть подпространство  $E_1^{(1)}$  пространства  $E_1$ ; последнее является прямой суммой  $E_1 = E_1^{(1)} \dot{+} E_1^{(2)}$ .

Пусть  $n^*$  — размерность подпространства нулей оператора  $A^*$ ,  $n^* \leq n$ . Допустим сперва, что  $n^* > 0$ , и пусть  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{n^*}$  — базис упомянутого подпространства. Можно найти элементы  $\omega_k \in E_2$ ,  $k = 1, 2, \dots, n^*$ , такие, что  $(\psi_j, \omega_k) = \delta_{jk}$ . Обозначим через  $E_2^{(2)}$  подпространство  $E_2$  с базисом  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{n^*}$  и через  $E_2^{(1)}$  — подпространство того же пространства, ортогональное к  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{n^*}$ . Как и выше,  $E_2 = E_2^{(1)} \dot{+} E_2^{(2)}$ .

В  $E_1^{(1)}$  зададим оператор  $A_1$  формулой  $A_1u = Au$ ,  $u \in D(A) \cap E_1^{(1)}$ . Из условий теоремы 2 вытекает, что  $R(A_1) = R(A) = E_2^{(1)}$ . Оператор  $A_1$  имеет обратный  $A_1^{-1}$ , определенный всюду на  $E_2^{(1)}$  и замкнутый, как обратный замкнутому. Отсюда следует, что оператор  $A_1^{-1}$  ограничен. Расширим оператор  $A_1^{-1}$  до некоторого ограниченного оператора  $B$ , заданного на всем пространстве  $E_2$ , положив

$$B\left(\sum_{j=1}^{n^*} a_j \omega_j\right) = \sum_{j=1}^{n^*} a_j \psi_j.$$

\* Индексом оператора  $A$  называется разность между размерностями подпространств нулей оператора  $A$  и оператора  $A^*$ , сопряженного с  $A$ .

Докажем, что  $B$  есть эквивалентный регуляризатор для  $A$ . Прежде всего,  $B$  не имеет нетривиальных нулей. Действительно, пусть  $Bv = 0$ . Положим  $v = v_1 + v_2$ , где  $v_1 \in E_2^{(1)}$ ,  $v_2 \in E_2^{(2)}$ . Тогда  $0 = Bv = A_1^{-1}v_1 + Bv_2$ . Здесь  $A_1^{-1}v_1 \in E_1^{(1)}$ ,  $Bv_2 \in E_1^{(2)}$ , но  $E_1^{(1)}$  и  $E_1^{(2)}$  пересекаются только в нуле, поэтому  $A_1^{-1}v_1 = 0$ ,  $Bv_2 = 0$ ; отсюда  $v_1 = v_2 = 0$  и  $v = 0$ .

Остается доказать, что  $BA = I + T$ , где оператор  $T$  вполне непрерывен. Если  $u \in D(A)$ , то  $Au \in E_2^{(1)}$  и  $BAu = A_1^{-1}Au$ . Пусть  $u = u' + u''$ ,  $u' \in E_1^{(1)}$ ,  $u'' \in E_1^{(2)}$ . Тогда  $Au' = A_1u'$  и

$$BAu = u' = u - \sum_{j=1}^n (\alpha_j, u) \varphi_j.$$

Мы предполагали, что  $n^* > 0$ . Если  $n^* = 0$ , то доказательство упрощается, так как тогда  $E_2^{(1)} = E_2$  и  $B = A_1^{-1}$ .

Для случая, когда оператор  $A$  действует в гильбертовом пространстве, необходимость условия конечности и неотрицательности индекса была доказана в (3); достаточность условий теоремы была доказана (3, 4) для сингулярных интегральных операторов, рассматриваемых как операторы в  $L_2$ .

Поступило  
9 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Г. Михлин, ДАН, 57, № 1, 11 (1947). <sup>2</sup> Ф. Рис, Усп. матем. наук, в. 1, 175 (1936). <sup>3</sup> С. Г. Михлин, ДАН, 24, № 4, 315 (1939). <sup>4</sup> С. Г. Михлин, Вестн. ЛГУ, № 1, 3 (1956).

А. А. НУДЕЛЬМАН

ОБ ОДНОМ ОБОБЩЕНИИ НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ  
П. Л. ЧЕБЫШЕВА И А. А. МАРКОВА

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 20 XII 1958)

Определение всех встречающихся здесь понятий можно найти в (1).

Для последовательности степенных моментов  $s_k = \int_0^\infty t^k d\sigma(t)$  ( $k=0, 1, \dots, 2m-1$ ;  $d\sigma(t) \geq 0$ ) П. Л. Чебышев получил (2) оценку значений чисел  $e_k$ , при которых последовательность  $\{s_k + (-1)^{k+1}e_k\}_{k=0}^{2m-1}$  продолжает оставаться последовательностью степенных моментов в  $[0, \infty)$ . Там же было доказано, что при увеличении  $e_k$  увеличиваются  $\xi_j$  ( $j=1, 2, \dots, m$ ) — точки роста функции  $\sigma(t)$ , задающей нижнее главное представление последовательности  $\{s_k + (-1)^{k+1}e_k\}_{k=0}^{2m-1}$ .

А. А. Марков, упрощая доказательство П. Л. Чебышева, получил более сильный результат (3): если  $\{a_k\}_0^n$  и  $\{b_k\}_0^n$  — последовательности степенных моментов в  $[0, \infty)$  и  $(-1)^{k+1}a_k \leq (-1)^{k+1}b_k$  ( $k=0, 1, \dots, n$ ), то всякая последовательность  $\{s_k\}_0^n$ , где  $(-1)^{k+1}a_k \leq (-1)^{k+1}s_k \leq (-1)^{k+1}b_k$ , также является последовательностью степенных моментов в  $[0, \infty)$ . Для степенных моментов в  $[a, b]$ , где  $0 \leq a < b$ , эту теорему доказала П. Г. Рехтман (4).

В настоящей работе при естественных ограничениях, наложенных на функции  $u_k(t)$ , эти результаты распространяются на обобщенные моменты

$$s_k = \int_a^b u_k(t) d\sigma(t) \quad (k=0, 1, \dots, n; d\sigma(t) \geq 0).$$

1. Известно (см., например, (1)), что точки  $(n+1)$ -мерного пространства  $(s_0, s_1, \dots, s_n)$ , координаты которых допускают представление

$$s_k = \int_a^b u_k(t) d\sigma(t) \quad (d\sigma(t) \geq 0),$$

заполняют наименьшее замкнутое выпуклое коническое множество  $K$ , содержащее кривую  $x_k = u_k(t)$  ( $k=0, 1, \dots, n$ ;  $a \leq t \leq b$ ). Координаты внутренних (граничных) точек  $K$  образуют строго положительную (соответственно сингулярно положительную) последовательность.

Потребуем, чтобы функции  $u_k(t)$  ( $k=0, 1, \dots, n$ ) были непрерывны в  $[a, b]$  и чтобы определитель  $\Delta \begin{pmatrix} u_0 & u_1 & \dots & u_n \\ t_1 & t_2 & \dots & t_{n+1} \end{pmatrix}$  и все его миноры  $n$ -го порядка были положительны при всех  $a \leq t_1 < t_2 < \dots < t_{n+1} \leq b$  (этому требованию подчиняются, например, системы функций  $\{t^{x_k}\}_0^n$ ,  $\left\{\frac{1}{t+x_k}\right\}_0^n$  ( $0 < x_0 < x_1 < \dots < x_n$ ) на любом отрезке положительной полуоси и система  $\{e^{x_k t}\}_0^n$  на любом отрезке; заметим, что в случае степенной проблемы моментов указанное требование равносильно условию  $0 \leq a < b$ ).



Любую такую систему функций можно аппроксимировать системой дифференцируемых функций (см. (5), стр. 166), обладающей тем же свойством.

2. Пусть  $S = (s_0, s_1, \dots, s_n)$  — внутренняя точка  $K$ . Приводимая ниже таблица описывает поведение  $\xi_j$  — точек сосредоточения масс главных представителей последовательности  $\{s_k\}_0^n$  и поведение масс этих представлений, сосредоточенных на концах  $[a, b]$ , при увеличении  $(-1)^{k+1}s_k$ .

		$\xi_j$	Масса в точке $a$	Масса в точке $b$
$n = 2m - 1$	Нижн. главн. представ- ление	Возрастает	—	—
	Верхн. главн. представ- ление	Убывает	Убывает	Возрастает
$n = 2m$	Нижн. главн. представ- ление	Убывает	Убывает	—
	Верхн. главн. представ- ление	Возрастает	—	Убывает

При  $n = 2m - 1$   $a = \bar{\xi}_0 < \bar{\xi}_1 < \bar{\xi}_1 < \dots < \bar{\xi}_m < \bar{\xi}_m = b$ . Поэтому при увеличении  $(-1)^{k+1}s_k$   $\bar{\xi}_j$  и  $\bar{\xi}_j$  сближаются. Если при этом точка  $S$  приближается к граничной точке  $K$ , для которой индекс представления равен  $2m - 1$ , то  $\bar{\xi}_j$  и  $\bar{\xi}_j$  сливаются, а масса в точке  $a$  исчезает. Если же приближаться к граничной точке  $K$  с индексом представления  $2m - 1$ , уменьшая  $(-1)^{k+1}s_k$ , то сливаются точки  $\bar{\xi}_{j-1}$  и  $\bar{\xi}_j$  и исчезает масса в точке  $b$ . Аналогичная картина получается при  $n = 2m$ .

Теорема 1. Если точки  $A = (a_0, a_1, \dots, a_n)$  и  $B = (b_0, b_1, \dots, b_n)$ , где  $(-1)^{k+1}a_k \leq (-1)^{k+1}b_k$ , принадлежат конусу  $K$ , то этому конусу принадлежат все точки  $S$  параллелепипеда  $M: (-1)^{k+1}a_k \leq (-1)^{k+1}s_k \leq (-1)^{k+1}b_k$ .

Доказательство. Пусть точка  $S$ , принадлежащая  $M$ , лежит на границе  $K$ . Можно считать, что индекс ее представления равен  $n$ , ибо такие точки имеются в окрестности каждой граничной точки. В силу выпуклости  $K$  отрезки  $AS$  и  $SB$  принадлежат  $K$ . Из предыдущих рассуждений следует, что, двигаясь к точке  $S$  сперва по  $AS$ , а затем по  $BS$ , получим два различных представления последовательности  $\{s_k\}_0^n$ , что невозможно для граничных точек  $K$ .

3. Пусть функция  $\Omega(t)$  такова, что определитель

$$\Delta \begin{pmatrix} u_0 & u_1 \dots u_n & \Omega \\ t_1 & t_2 \dots t_{n+1} & t_{n+2} \end{pmatrix}$$

и все миноры элементов  $u_k(t_i)$  сохраняют один и тот же знак для всех  $a \leq t_1 < t_2 < \dots < t_{n+2} \leq b$ . Для определенности будем считать, что они положительны. В этом случае имеет место:

Теорема 2. Наименьшее (наибольшее) значение интеграла

$$\int_a^b \Omega(t) d\sigma(t)$$

при условиях

$$(-1)^{k+1}a_k \leq (-1)^{k+1} \int_a^b u_k(t) d\sigma(t) \leq (-1)^{k+1}b_k,$$

где  $A, B \in K$ , достигается при  $\sigma(t)$ , задающих: при  $n = 2m - 1$  — нижнее (соответственно верхнее) главное представление последовательности  $\{a_k\}_0^n$  (соответственно  $\{b_k\}_0^n$ ); при  $n = 2m$  — нижнее (соответственно верхнее) главное представление последовательности  $\{b_k\}_0^n$  (соответственно  $\{a_k\}_0^n$ ).

Теоремы 1 и 2 справедливы и для обобщенной  $(\varphi, \psi)$ -проблемы Маркова, только нужно в их формулировках заменить слова «конус  $K$ » словами «тело  $\mathfrak{R}$ ».

4. Если один из концов  $[a, b]$  бесконечен, то на систему  $\{u_k(t)\}_0^i$  следует наложить дополнительные ограничения (<sup>1</sup>). При этих ограничениях все изложенные результаты сохраняют силу.

Теоремы 1 и 2, примененные к конкретным функциям  $u_k(t)$  и  $\Omega(t)$ , могут служить источником новых фактов. Например, в применении к абсолютно монотонным функциям С. Н. Бернштейна (<sup>6</sup>) теорема 1 дает следующее предложение:

Пусть  $f_1(x)$  и  $f_2(x)$  — абсолютно монотонные в  $(-\infty, 0]$  функции, причем  $(-1)^{k+1} f_1(x_k) \leq (-1)^{k+1} f_2(x_k)$ , где  $x_0 < x_1 < \dots < x_n < 0$ . Тогда для произвольных чисел  $y_k$  ( $k = 0, 1, \dots, n$ ), удовлетворяющих неравенствам  $(-1)^{k+1} f_1(x_k) \leq (-1)^{k+1} y_k \leq (-1)^{k+1} f_2(x_k)$ , существуют абсолютно монотонные в  $(-\infty, 0]$  функции  $f(x)$ , для которых  $f(x_k) = y_k$  ( $k = 0, 1, \dots, n$ ).

Автор выражает глубокую благодарность М. Г. Крейну за внимание и ценные советы.

Одесский инженерно-строительный  
институт

Поступило  
25 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Г. Крейн, Усп. матем. наук, 6, в. 4, 3 (1951). <sup>2</sup> П. Л. Чебышев, Собр. соч., 3, 1948, стр. 307. <sup>3</sup> А. А. Марков, Избр. тр., 1948, стр. 76. <sup>4</sup> П. Г. Рехтман, Усп. матем. наук, 12, в. 3, 181 (1957). <sup>5</sup> Ф. Р. Гантмахер, М. Г. Крейн, Осцилляционные матрицы и ядра и малые колебания механических систем, 1950. <sup>6</sup> С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 1, 1952, стр. 370.

С. Д. ЭЙДЕЛЬМАН

# О ПОВЕДЕНИИ РЕШЕНИЙ ПАРАБОЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ В ОКРЕСТНОСТИ ИЗОЛИРОВАННОЙ ОСОБОЙ ТОЧКИ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 17 XII 1958)

Известно поведение гармонической функции в окрестности изолированной особой точки (см., например, (1), стр. 163—167). Аналогичное исследование решений весьма общих линейных эллиптических систем провел Я. Б. Лопатинский (2). В основе этих рассмотрений лежало сравнение решения эллиптической системы с особенностью типа полюса конечного порядка с линейной комбинацией производных от фундаментальной матрицы решений (ф. м. р.) системы, сопряженной к исходной.

Исследование ф. м. р. линейных параболических в смысле И. Г. Петровского систем, проведенное в (4, 5), показывает, что они являются решениями с точечной особенностью (если аргументы считать вещественными) типа существенно особой точки. При попытке описать поведение решений параболических систем с такой особенностью непосредственное сравнение решений с ф. м. р. вряд ли может дать результат, так как основная для эллиптического случая количественная характеристика — порядок полюса — здесь отсутствует. Однако достаточно проинтегрировать ф. м. р. по времени — интеграл от нее (6) будет иметь особенность типа полюса. Поэтому в основу изучения поведения решений параболической системы в окрестности изолированной особой точки мы положим их интегральную характеристику. Для случая уравнения теплопроводности аналогичные результаты опубликованы в (3).

1°. Определение (2). Функция  $\varphi(x)$ , определенная в некоторой конечной области  $V$   $n$ -мерного пространства  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , принадлежит функциональному множеству  $K_p^{x_0}, K_{p-0}^{x_0} = \sum_{q < p} K_q^{x_0}$ , если она непрерывна при

$x \neq x_0, x_0 \in V$ , и выражения: 1)  $|\varphi(x)| |x - x_0|^p, p > 0$ ; 2)  $|\varphi(x)| / |\ln |x - x_0||, p = 0$ ; 3)  $|\varphi(x)|, p < 0$ , ограничены.

Справедлива следующая основная теорема:

Теорема 1. Пусть  $u(x, t)$  — решение параболической системы

$$\frac{\partial^m u}{\partial t^m} = \sum_{2bk_0 + |k| \leq 2bm} A^{(k_0 k)}(x, t) \frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D_x^k u, \quad k_0 \leq m - 1, \quad (1)$$

регулярное\* в цилиндре  $G \{t_1 \leq t \leq t_2, x \in V\}$  за исключением точки  $(x_0, t_0)$ , обладающее свойством

$$\int_{t_1}^{t_2} |t - t_0|^{-1} \left| \frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D_x^k u \right| dt \in K_{M+|k|-2b(m+t-k_0)+n-0}; \quad (2)$$

\* Т. е. имеющее непрерывные производные, входящие в (1). Обозначения те же, что в (4).



$2bk_0 + |k| \leq 2bm - 1$ ;  $l = 0, 1, \dots, r$ ;  $r = M/2b$  при  $M/2b$  целом;  $r = [M/2b] + 1$  при  $M/2b$  дробном. Предполагается, что коэффициенты системы (1)  $A^{(k_0 k)}(x, t)$  определены в области  $G_1 \{t_1 \leq t \leq t_2, x \in V_1\}$ ,  $\bar{V} \subset V_1$ , и имеют в ней непрерывные производные порядка  $k_0 + |k|$  по  $t, x_1, \dots, x_n$ ,  $2bk'_0 + |k'| \leq 2b(r-1) + k_0 + |k|$ ; при  $r=1$  дополнительно требуется гельдеровость по  $x$  производных порядка  $k_0 + |k|$  от  $A^{(k_0 k)}(x, t)$ .

Тогда имеет место представление

$$u(x, t) = \begin{cases} \sum_{\substack{2bk_0 + |k| \leq M-1 \\ k_0 \leq m-1}} \frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D_{x_0}^k Z(t, t_0, x, x_0) a_{k_0 k}(t_0, x_0) + u^*(x, t), & t > t_0; \\ u^*(x, t), & t \leq t_0, \end{cases} \quad (3)$$

где  $u^*(x, t)$  — регулярная в  $G$  функция,  $Z(t, t_0, x, x_0)$  — ф. м. р. системы (1), построенная в (4).

Наметим доказательство теоремы для случая  $m=1$ . Особая точка изолируется цилиндром  $G_\rho \{ \xi \in V_\rho, t_1 \leq \tau \leq t \}$ , и решение  $u(x, t)$  в области  $G - G_\rho$  представляется через ф. м. р. по формуле типа формулы Грина

$$u(x, t) = \int_{t_1}^t d\tau \int_{\Gamma} \sum_{j=1}^n B^j [Z(t, \tau, x, \xi), u(\xi, \tau)] \frac{d\xi_1 \dots d\xi_n}{d\xi_j} + \\ + \int_V Z(t, t_1, x, \xi) u(\xi, t_1) d\xi - J_\rho, \quad (4)$$

$$J_\rho = \int_{t_1}^t d\tau \int_{\Gamma_\rho} \sum_{j=1}^n B^j [Z(t, \tau, x, \xi), u(\xi, \tau)] \frac{d\xi_1 \dots d\xi_n}{d\xi_j} + \int_{V_\rho} Z(t, t_1, x, \xi) u(\xi, t_1) d\xi;$$

$\Gamma$  ( $\Gamma_\rho$ ) — поверхность, ограничивающая область  $V$  ( $V_\rho$ );  $\Gamma_\rho$  — шар радиуса  $\rho$  с центром в  $x_0$ . Затем изучается  $J_\rho$ , для чего ф. м. р.  $Z(t, \tau, x, \xi)$ , рассматриваемая как функция  $\tau, \xi$ , представляется по формуле типа формулы Тейлора, в которой члены со степенями  $\tau - t_0$  имеют «вес»  $2b$  по отношению к степеням  $x_s^0 - \xi_s$ . В том случае, когда коэффициенты системы (1) аналитичны по  $x, t$ , члены этого разложения могут быть определены с помощью теоремы С. В. Ковалевской; в общем случае выделяется часть оператора с полиномиальными коэффициентами, к которой применимы рассуждения аналитического случая, и устанавливается, что «довесок» к полиномиальной части оператора стремится к нулю при  $\rho \rightarrow 0$ . В остальном рассуждения аналогичны приведенным в (3).

2°. Приведем несколько следствий из теоремы 1.

1. Если  $u(x, t)$  — решение системы (1), регулярное в цилиндре  $G$  за исключением точки  $(x_0, t_0)$  и такое, что

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{t_1}^t d\tau \int_{\Gamma_\rho} \sum_{j=1}^n B^j [Z(t, \tau, x, \xi), u(\xi, \tau)] \frac{d\xi_1 \dots d\xi_n}{d\xi_j} = 0, \quad (5)$$

то  $u(x, t)$  при  $(x, t) \neq (x_0, t_0)$  совпадает с регулярным во всей области  $G$  решением  $u^*(x, t)$ , и поэтому, если  $u(x, t)$  доопределить в точке  $(x_0, t_0)$  равенством  $u(x_0, t_0) = u^*(x_0, t_0)$ , то оно превратится в решение системы (1), регулярное во всей области  $G$ . В частности, отсюда следует теорема 2.

Теорема 2 (об устранимой особенности). Если  $u(x, t)$  — решение (1), регулярное в  $G$  за исключением точки  $(x_0, t_0)$ , удовлетворяющее условию

$$|x - x_0|^{n-1} \int_{t_1}^{t_2} \left| \frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D_{x_0}^k u(x, t) \right| dt \leq \varepsilon (|x - x_0|); \\ 2bk_0 + |k| \leq 2bm - 1, \quad \varepsilon(|x - x_0|) \xrightarrow{x \rightarrow x_0} 0, \quad (6)$$

по его можно превратить в решение, регулярное в  $G$ , соответствующим определением в точке  $(x_0, t_0)$ .

2. В <sup>(4,5)</sup> мы под ф. м. р., следуя Э. Э. Леви, понимаем решение при  $t > \tau$  системы (1), характер особенности которого совпадает с характером особенности матрицы Грина некоторой вспомогательной системы, коэффициенты которой зависят от  $t$  и параметра.

О п р е д е л е н и е. Дадим определение ф. м. р., совпадающее с принятым в <sup>(6)</sup>: ф. м. р. системы (1) называется матрица  $\omega(t, \tau, x, \xi)$ , являющаяся при  $t > \tau$  решением (1) в области  $G$  и такая, что для любой гладкой в  $G$  вектор-функции  $v(x, t)$  справедливо равенство

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} - \int_{t_0}^{t_1} dt \int_{\Gamma_\rho} \sum_{j=1}^n B^j [v'(x, t), \omega(t, t_0, x, x_0)] \frac{dx_1 \dots dx_n}{dx_j} = v'(x_0, t_0). \quad (7)$$

Из (5) непосредственно следует:

Т е о р е м а 3. Если  $\omega_1(t, t_0, x, x_0)$ ,  $\omega_2(t, t_0, x, x_0)$  — две ф. м. р. (1), то их разность можно превратить в регулярное решение (1) доопределением в точке  $(x_0, t_0)$ .

Заметим, что теорема 3 устанавливает, что главная (по порядку особенности) часть ф. м. р. системы (1) определяется однозначно. Ф. м. р. можно определить как решение системы (1) с точечной особенностью минимального порядка, при этом порядок особенности понимается в смысле (2).

3. Если рассматривается совершенно произвольная параболическая в смысле И. Г. Петровского система (с разными старшими порядками дифференцирования у различных функций) <sup>(4)</sup>, то в случае, когда коэффициенты системы заданы в полосе

$$P_T \{ -\infty < x_s < \infty, s = 1, 2, \dots, n, t_1 \leq t \leq t_2 \},$$

можно дать следующее определение ф. м. р.  $\tilde{Z}_i^{(l)}(t, \tau, x, \xi)$ ,  $i, l = 1, 2, \dots, N$ .

О п р е д е л е н и е. Ф. м. р. параболической системы в случае полосы назовем квадратную матрицу  $\|\tilde{Z}_i^{(l)}(t, \tau, x, \xi)\|$ , непрерывную при  $t > \tau$  и такую, что

$$u_{i\varphi}(x, t) = \int \tilde{Z}_i^{(l)}(t, \tau, x, \xi) \varphi_l(\xi) d\xi$$

является решением системы, построенным по данным

$$\left. \frac{\partial^{k_0} u_i(x, t)}{\partial t^{k_0}} \right|_{t=\tau} = \delta_{k_0 n_i - 1} \varphi_i(x)$$

$k_0 = 0, 1, \dots, n_i - 1$ ;  $i = 1, 2, \dots, N$ ;  $\varphi_i(x)$  — произвольные непрерывные функции, принадлежащим классу единственности решения задачи Коши для системы. При некоторых ограничениях <sup>(4)</sup>, налагаемых на коэффициенты системы, ф. м. р. этим однозначно определяется.

Черновицкий  
государственный университет

Поступило  
14 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Л. Соболев, Уравнения математической физики, 1954. <sup>2</sup> Я. Б. Лопатинский, ДАН, 79, № 5 (1951). <sup>3</sup> С. Д. Эйдельман, Усп. матем. наук, 11, № 3 (1956). <sup>4</sup> С. Д. Эйдельман, ДАН, 98, № 6 (1954); 120, № 5 (1958). <sup>5</sup> С. Д. Эйдельман, Матем. сборн., 38 (80), в. 1 (1956). <sup>6</sup> И. М. Гельфанд, Г. Е. Шиллов, Обобщенные функции и действия над ними, 1958.

А. А. СЕРГИЕНКО и В. К. ГРЕЦОВ

## ПЕРЕХОД ТУРБУЛЕНТНОГО ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ В ЛАМИНАРНЫЙ

(Представлено академиком Г. И. Петровым 11 XI 1958)

Переход ламинарного режима течения в пограничном слое в турбулентный известен давно, и его исследованию посвящены многочисленные работы. Явление же «обратного» перехода турбулентного пограничного слоя в ламинарный было обнаружено недавно. Так, в работе (2) при исследовании сверхзвукового пограничного слоя на модели конус с цилиндром было замечено, что пограничный слой на конусе был турбулентным, а ниже по потоку после точки излома на цилиндре зафиксирован ламинарный пограничный слой. В работе (3) проводились измерения в пограничном слое на стенках решетки профилей соплового аппарата турбины и было установлено наличие ламинарного пограничного слоя в горле сопла решетки профилей, хотя перед этим вверх по течению пограничный слой был турбулентным. В этих исследованиях основным условием появления «обратного» перехода является наличие достаточно большого отрицательного градиента давления в основном потоке.

В настоящем экспериментальном исследовании установлен «обратный» переход турбулентного пограничного слоя в ламинарный при больших отрицательных градиентах давления в сверхзвуковом сопле. Скорость основного потока в сопле увеличивалась непрерывно от 45 до 560 м/сек.

В экспериментах воздух из ресивера направлялся в цилиндрическую трубу диаметром 76 мм и длиной 1000 мм, за которой располагалось осесимметричное сверхзвуковое сопло с диаметром критического сечения 36 мм и числом  $M$  на выходе, равным 2,6.

Пограничный слой исследовался в двух сечениях: в конце цилиндрической трубы, т. е. непосредственно перед соплом, и на выходе из сопла. По результатам измерений рассчитывались профили скоростей в пограничном слое.

Исследовалось влияние больших отрицательных градиентов давления на турбулентный пограничный слой, развившийся на стенках длинной трубы при скорости потока воздуха 45 м/сек и полном давлении  $P_0 = 0,3 \text{ кг/см}^2$ . На начальном участке трубы ламинарный пограничный слой переходил в турбулентный. Приближенная оценка положения перехода показывает, что область перехода расположена на расстоянии 400 мм от передней кромки трубы, если для критического числа Рейнольдса принять значение

$$Re_{кр} = \frac{wx}{\nu} = 3,5 \cdot 10^5.$$

Результаты измерения профиля скоростей в турбулентном слое представлены на рис. 1, 3.

Распределение скоростей в пограничном слое достаточно хорошо аппроксимируется формулой  $\frac{u}{u_\infty} = \left(\frac{y}{\delta}\right)^{1/n}$  при значении показателя  $\frac{1}{n} = \frac{1}{9}$ . Число



$Re_\delta = \frac{w\delta}{\nu}$ , определяющее состояние пограничного слоя и рассчитанное по результатам измерений в конце трубы, равнялось  $18 \cdot 10^3$ , т. е. значительно больше критического значения, равного 2740 (1). Эти данные свидетельствуют о том, что на входе в сопло имелся развитый турбулентный пограничный слой.

На выходе из сопла со средним градиентом скорости  $\left(\frac{du}{dx}\right)_{cp} = 2720 \frac{1}{сек}$  был получен сверхзвуковой ламинарный пограничный слой. Распределение скоростей в нем (рис. 1, 1) существенно отличается от распределения скоростей в турбулентном пограничном слое, для которого характерно значение показателя в степенном законе  $\frac{1}{n} = \frac{1}{7} \div \frac{1}{9}$ . Для получен-

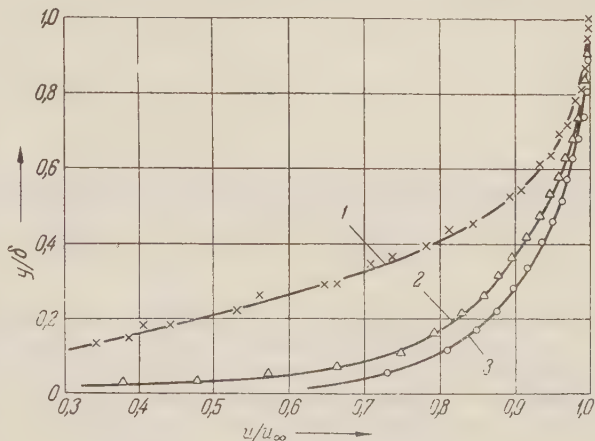


Рис. 1. Профили скоростей в пограничном слое перед соплом и на выходе из сопла. 1 — ламинарный пограничный слой на выходе из сопла при давлении в ресивере 0,3 кг/см<sup>2</sup>; 2 — турбулентный пограничный слой на выходе из сопла при давлении в ресивере 1 кг/см<sup>2</sup>; 3 — турбулентный пограничный слой перед соплом при давлении в ресивере 0,3 кг/см<sup>2</sup>

ного ламинарного слоя значение показателя  $\frac{1}{n}$  на большей части слоя примерно равно  $\frac{1}{2}$ . Эти результаты устанавливают наличие «обратного» перехода турбулентного режима течения в пограничном слое на входе в сопло в ламинарный на выходе из сверхзвукового сопла. Можно предполагать, что «обратный» переход происходит в дозвуковой части вблизи горла сопла. (В экспериментах значение местного градиента скорости в дозвуковой части вблизи горла сопла равнялось  $\frac{du}{dx} = 3730 \frac{1}{сек}.$ )

При увеличении числа Рейнольдса (что достигалось увеличением давления в ресивере в 3 раза:  $P_0 = 1$  кг/см<sup>2</sup>) на выходе из сопла был зафиксирован турбулентный пограничный слой (рис. 1, 2) с показателем степенной зависимости  $\frac{1}{n} = \frac{1}{7}$ . Здесь обычный переход ламинарного режима течения в пограничном слое в турбулентный связан с увеличением числа Re. Следовательно, ламинарный пограничный слой, полученный из турбулентного, ничем не отличается от обычного ламинарного слоя, в частности, он сохраняет способность снова переходить в турбулентный.

Поступило  
11 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. Шлихтинг, Теория пограничного слоя, ИЛ, 1956. <sup>2</sup> J. Sternberg, The Transition from a Turbulent to a Laminar Boundary Layer, U. S. Army Bal. Res. Lab. Aberdeen, Rep. 906, May, 1954. <sup>3</sup> Y. Senoo, The Boundary Layer on the End Wall of a Turbine-nozzle Cascade, Pap. Am. Soc. Mech. Eng., № A-172, 1957.

П. И. ЧУШКИН

# ДОЗВУКОВОЕ ОБТЕКАНИЕ ЭЛЛИПСОВ С ЦИРКУЛЯЦИЕЙ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 6 XI 1958)

Численные методы позволяют эффективно решать на электронных счетных машинах различные задачи газовой динамики и получать результаты, которые могут служить также для проверки точности приближенных аналитических методов. С помощью численного метода <sup>(1)</sup> нами было рассчитано дозвуковое бесциркуляционное обтекание эллипса потоком газа со скоростью на бесконечности  $U_\infty$ , параллельной оси <sup>(2)</sup>. Здесь аналогичным образом рассматривается такое же течение, но с циркуляцией.

Применяя эллиптические координаты  $\xi, \eta$  и безразмерные величины (за характерные параметры приняты половина фокусного расстояния \*, максимальная скорость в газе и плотность торможения), запишем уравнения неразрывности и отсутствия вихря

$$\frac{\partial \chi}{\partial \xi} + \frac{\partial \omega}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial \lambda}{\partial \xi} - \frac{\partial \mu}{\partial \eta} = 0, \quad (1)$$

где  $\chi = H\rho u$ ;  $\omega = \bar{H}\rho v$ ;  $\lambda = Hv$ ;  $\mu = \bar{H}u$ ;  $H = \bar{H} = \sqrt{\text{sh}^2 \xi + \sin^2 \eta}$ ;  $u, v$  — составляющие скорости вдоль гипербол и эллипсов;  $\rho = (1 - u^2 - v^2)^{\frac{1}{\kappa-1}}$  — плотность;  $\kappa$  — показатель адиабаты. Краевое условие на обтекаемом эллипсе будет  $u = 0$ , а на бесконечности  $u \rightarrow U_\infty \cos \eta$ ,  $v \rightarrow -U_\infty \sin \eta$ .

Ввиду симметрии течения будем рассматривать только область  $-\frac{\pi}{2} \leq \eta \leq \frac{\pi}{2}$ . Для решения задачи в  $N$ -м приближении проинтегрируем (1) по  $\eta$  от оси  $\eta_{N+1} = -\frac{\pi}{2}$  до гипербол  $\eta_n = \frac{N+1-2n}{2N+2}\pi$  ( $n=0, 1, \dots, N+1$ ) и составим таким образом  $2N+2$  интегральных соотношений

$$\frac{d}{d\xi} \int_{-\pi/2}^{\eta_n} \chi d\eta + \omega_n - \omega_{N+1} = 0; \quad (2)$$

$$\frac{d}{d\xi} \int_{-\pi/2}^{\eta_n} \lambda d\eta - \mu_n = 0. \quad (3)$$

Все величины на линии  $\eta = \eta_n$  будем отмечать индексом  $n$ . Очевидно, что  $u_0 = u_{N+1} = 0$ .

Учитывая симметрию и требование точного удовлетворения крайевым условиям задачи, представим в  $N$ -м приближении подынтегральные функции в (2) и (3) следующими интерполяционными выражениями:

$$\chi = \sum_{m=1}^N (a_m \cos m\eta + b_m \sin m\eta), \quad \lambda = \sum_{m=0}^{N+1} (\alpha_m \cos m\eta + \beta_m \sin m\eta),$$

\* В случае круга берется его радиус.

причем  $a_m = \beta_m = 0$  для четного  $m$ ;  $b_m = \alpha_m = 0$  для нечетного  $m$ ; в других случаях эти коэффициенты являются линейными комбинациями  $\chi_n(\xi)$  или  $\lambda_n(\xi)$ .

После такой аппроксимации из интегральных соотношений (2) получим  $N + 1$  обыкновенных дифференциальных уравнений для  $N$  функций  $\chi_n$ . Условие совместности этой системы приводит к равенству

$$\sum_{i=0}^{N+1} (-1)^i \omega_i = 0. \quad (4)$$

Штрих около знака суммы здесь и в дальнейшем означает, что члены при  $i = 0$  и  $i = N + 1$  берутся с множителем  $1/2$ . Рассматривая  $N$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) получаемых из (2) дифференциальных уравнений, запишем их в виде:

$$H_n \frac{d\rho_n u_n}{d\xi} = -\rho_n u_n \frac{dH_n}{d\xi} - \sum_{i=0}^N c_{ni} \omega_i \equiv \varphi_i. \quad (5)$$

Интегральное соотношение (3) при  $n = 0$  сведется к уравнению для циркуляции  $\Gamma$

$$\frac{d\Gamma}{d\xi} = 0 \quad \left( \Gamma = \frac{2\pi}{N+1} \sum_{i=0}^{N+1} \lambda_i \right), \quad (6)$$

а остальные интегральные соотношения (3) дадут дифференциальные уравнения, которые можно преобразовать к следующей форме:

$$\frac{d\lambda_n}{d\xi} - \frac{d\lambda_{n+2}}{d\xi} + \sum_{i=1}^N d_{ni} u_i = 0 \quad (n = 0, 1, \dots, N-1). \quad (7)$$

Числовые коэффициенты  $c_{ni}$  и  $d_{ni}$  из (5) и (7) зависят от  $N$ . Для  $N = 3$  они приводятся в табл. 1.

Таблица 1

$n \backslash i$	$c_{ni}$			$d_{ni}$		
	1	2	3	0	1	2
0	$\sqrt{2}$	-1	$\sqrt{2}$	—	—	—
1	$1/2 - \sqrt{2}$	$1 + \sqrt{2}$	$-3/2 - \sqrt{2}$	$2 + \sqrt{2}$	-1	$2 - \sqrt{2}$
2	$-2 + \sqrt{2}$	-1	$2 + \sqrt{2}$	-1	$2\sqrt{2}$	1
3	$3/2 - \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	$-1/2 - \sqrt{2}$	$-2 + \sqrt{2}$	-1	$-2 - \sqrt{2}$

$2N + 2$  уравнений (4) — (7) образуют систему для определения  $2N + 2$  искоемых величин:  $N$  значений  $u_n$  и  $N + 2$  значений  $v_n$ . Из этой системы найдем выражение для производной

$$\frac{d\lambda_{N+1}}{d\xi} = \frac{\sum_{i=0}^{N+1} (-1)^{i+N} \left[ \rho_i v_i \frac{d\bar{H}_i}{d\xi} - E_i \varphi_i - D_i \left( v_i \frac{dH_i}{d\xi} + \sum_{n=1}^N g_{in} u_n \right) \right]}{\sum_{i=0}^{N+1} D_i}, \quad (8)$$



где

$$D_i = \frac{\kappa - 1 - (\kappa + 1)(u_i^2 + v_i^2)}{(\kappa - 1)(1 - v_i^2) - (\kappa + 1)u_i^2} \rho_i, \quad E_i = \frac{2u_i v_i}{(\kappa - 1)(1 - v_i^2) - (\kappa + 1)u_i^2},$$

$$g_{in} = c_{ni} \quad (0 < i < N + 1), \quad g_{0n} = 2c_{n0}, \quad g_{N+1,n} = 0.$$

Заметим, что знаменатель в (8) остается положительным при дозвуковых скоростях, так как при этом  $D_i > 0$ . После определения по (8) производной  $dv_{N+1}/d\xi$  из (4) — (7) легко находятся производные других составляющих скорости  $u_n, v_n$ . Для случая круга следует положить  $\bar{H} = r, \bar{H} = 1$  и в формулах заменить  $\xi$  на  $r$ .

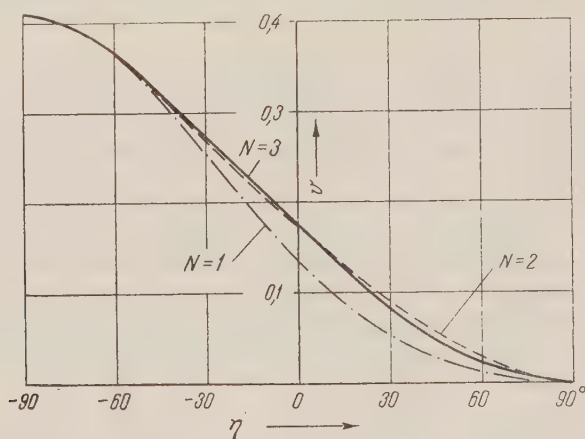


Рис. 1

Краевую задачу для обыкновенных дифференциальных уравнений решают здесь численным интегрированием на электронной счетной машине, подбирая значения  $v_n$  на обтекаемом эллипсе по условиям на бесконечности. Если заданы скорость в некоторой точке обтекаемого эллипса (а  $U_\infty$  неизвестно) и циркуляция, то вследствие наличия двух алгебраических равенств (4) и (6) в  $N$ -м приближении надо подбирать только  $N - 1$  значений  $v_n$ . Вместо выполнения условий на бесконечности удобнее, как и в (2), принимать, что при большом  $\xi$  решение удовлетворяет линеаризованному уравнению Прандтля.

Таблица 2

$\eta^*$	$\Gamma$	$M_{кр}$	$\alpha_0$	$\beta_1$	$\alpha_2$	$\beta_3$	$\alpha_4$
$0^\circ$	0	0,399	—	—	—	—	—
$8^\circ 98'$	0,317	0,345	0,0505	0,3233	-0,0124	-0,0170	0,0052
$25^\circ 72'$	0,719	0,275	0,1145	0,2614	-0,0167	-0,0108	0,0049
$90^\circ$	1,168	0,198	0,1859	0,1977	-0,0150	-0,0064	0,0033

На электронной счетной машине БЭСМ в качестве примера было рассчитано обтекание круга на критическом числе Маха  $M_{кр}$  при разных величинах циркуляции  $\Gamma$ , причем звуковой точке соответствовало  $\eta = -90^\circ$ , а координата одной из точек торможения  $\eta^*$  менялась в интервале  $0 \leq \eta^* \leq 90^\circ$ . На рис. 1 для случая  $\eta^* = 90^\circ$  показано распределение

скорости на круге, найденное при  $N = 1, 2, 3$ . Практически требуемая точность получается уже при  $N = 3$ .

В табл. 2 приводятся результаты расчетов при  $N = 3$ ; здесь даны коэффициенты  $\alpha_m$ ,  $\beta_m$  интерполяционных выражений, по которым можно построить распределение скорости на круге. Для случая  $\gamma_i^* = 0$  в <sup>(2)</sup> было получено более точно выражение

$$v = 0,3773 \sin \eta - 0,0238 \sin 3\eta + 0,0071 \sin 5\eta.$$

Автор выражает благодарность И. А. Абдуллаеву за помощь при подготовке расчетов.

Вычислительный центр  
Академии наук СССР

Поступило  
1 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Дор од ни цы н, Тр. 3-го Всесоюзн. матем. съезда, **2**, 1956, стр. 78.  
<sup>2</sup> П. И. Ч у ш к и н, Вычислительная математика, сборн. № 2, 20 (1957).

Р. В. СЕРЕБРЯНЫЙ

# ОБ ИЗГИБЕ ТОНКОЙ ПОЛУБЕСКОНЕЧНОЙ ПЛИТЫ, ОПИРАЮЩЕЙСЯ НА УПРУГИЙ СЛОЙ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 28 X 1958)

Задача об изгибе тонкой полубесконечной плиты, опирающейся на упругий слой конечной толщины, возникает при расчете тонких плит прямолинейных очертаний на упругом основании, если нагрузка приложена настолько близко к одному из краев плиты, что влиянием остальных краев можно пренебречь.

Пусть упругий слой толщиной  $h$  с характеристиками  $E$  и  $\mu$  служит основанием для плиты жесткостью  $D$ , занимающей полуплоскость  $x > 0$ . Если внешняя нагрузка на плиту равна  $q(x, y)$ , прогибы плиты  $w(x, y)$  и реакция основания  $p(x, y)$ , то безразмерные функции

$$\bar{w}(\bar{x}, \bar{y}) = \frac{D}{PL^2} w(x, y);$$

$$\bar{p}(\bar{x}, \bar{y}) = \frac{L^2}{P} p(x, y); \quad \bar{q}(\bar{x}, \bar{y}) = \frac{L^2}{P} q(x, y), \quad (1)$$

где  $P$  — полная нагрузка на плиту;  $\bar{x} = x/L$ ,  $\bar{y} = y/L$ ,  $L = \sqrt[3]{2D(1-\mu^2)/E}$  связаны соотношениями (черточки над буквами в дальнейшем для удобства опущены)

$$\Delta \Delta w(x, y) = q(x, y) - p(x, y); \quad (2)$$

$$w(x, y) = \int_0^\infty dx' \int_{-\infty}^{+\infty} K(x-x', y-y') p(x', y') dy', \quad (3)$$

где <sup>(1)</sup>

$$K(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ity} dt \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-isx}}{F(s, t) \sqrt{s^2 + t^2}} ds; \quad (4)$$

$$F(s, t) = \frac{(3-4\mu) \operatorname{sh} 2h \sqrt{s^2 + t^2} - 2h \sqrt{s^2 + t^2}}{2h^2 (s^2 + t^2) + (3-4\mu) \operatorname{ch} 2h \sqrt{s^2 + t^2} + 8\mu^2 - 12\mu + 5}. \quad (5)$$

При этом на краю плиты, т. е. при  $x = +0$ , должны выполняться условия свободного края

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} = 0; \quad \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} + (2-\nu) \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial y^2} = 0 \quad (6)$$

( $\nu$  — коэффициент Пуассона для материала плиты).

Будем считать, что функция  $w(x, y)$  вместе со своими частными производными до 4-го порядка включительно, так же как и функции  $p(x, y)$  и



$q(x, y)$ , интегрируема в квадрате вдоль прямых  $x = \text{const}$ . Кроме того, допустим, что при умножении этих функций на  $e^{ity}$  ( $t$  вещественное) и интегрировании по всем значениям  $y$  мы получаем функции от  $t$ , убывающие на бесконечности быстрее, чем  $\exp(-|tx|)$ . Справедливость этих предположений для неизвестных функций  $w(x, y)$  и  $p(x, y)$  будет ясна из окончательного результата.

Умножая теперь (2) и (3) на  $e^{isx+ity}$ , где  $t$  вещественное,  $|\text{Im } s| < |t|$ , и интегрируя (2) по  $x$  от 0 до  $\infty$ , по  $y$  от  $-\infty$  до  $+\infty$ , а (3) по всем значениям  $x$  и  $y$ , получим

$$(s^2 + t^2)^2 w^+(s, t) - is(s^2 + 2t^2)r_0(t) + (s^2 + 2t^2)r_1(t) + isr_2(t) - r_3(t) = Q(s, t) - R(s, t); \quad (7)$$

$$w^-(s, t) + w^+(s, t) = \frac{R(s, t)}{F(s, t) \sqrt{s^2 + t^2}}, \quad (8)$$

где обозначено

$$w^+(s, t) = \int_0^\infty e^{isx} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ity} w(x, y) dy; \quad (9)$$

$$w^-(s, t) = \int_{-\infty}^0 e^{isx} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ity} w(x, y) dy; \quad (10)$$

$$r_k(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{\partial^k w}{\partial x^k} \right]_{x=+0} e^{ity} dy. \quad (11)$$

Выражение для  $Q(s, t)$  получается из (9) при замене  $w(x, y)$  на  $q(x, y)$ ; для  $R(s, t)$  — при замене  $w(x, y)$  на  $p(x, y)$ .

Из (6) получаем

$$r_2 = vt^2 r_0; \quad r_2 = (2 - v)t^2 r_1. \quad (12)$$

Исключая  $R(s, t)$  из (7) и (8), найдем с учетом (12)

$$[(s^2 + t^2)^2 + F(s, t) \sqrt{s^2 + t^2}] w^+(s, t) + F(s, t) \sqrt{s^2 + t^2} w^-(s, t) = Q(s, t) - is[s^2 + (2 - v)t^2] r_0(t) - (s^2 + vt^2) r_1(t). \quad (13)$$

Проблема определения  $w^+$  и  $w^-$  из (13) аналогична проблеме Хопфа и Винера (2). Следуя этим авторам, выразим в виде произведения функции

$$1 + F(s, t)(s^2 + t^2)^{-1/2} = L_1^+(s, t) L_1^-(s, t); \quad (14)$$

$$F(s, t) = L_2^+(s, t) L_2^-(s, t). \quad (15)$$

Здесь

$$L_2^+(s, t) = \exp \left( -\frac{1}{2\pi i} \int_{ib-\infty}^{ib+\infty} \frac{\ln F(z, t)}{z-s} dz \right), \quad (0 < b < |t|). \quad (16)$$

$$L_2^-(s, t) = \exp \left( \frac{1}{2\pi i} \int_{-ib-\infty}^{-ib+\infty} \frac{\ln F(z, t)}{z-s} dz \right),$$

Выражения для  $L_1^+$  и  $L_1^-$  получаются из (16) путем замены  $F(z, t)$  на  $1 + F(z, t)(z^2 + t^2)^{-3/2}$ . Указанное разложение возможно, если  $h$  и  $\sqrt{s^2 + t^2}$  (при действительных  $s$ ) положительны.

Теперь (13) можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} & (s + i|t|)^{3/2} L_1^+ L_2^+(s, t) \omega^+(s, t) + \\ & + (s - i|t|)^{-3/2} [L_1^-(s, t) L_2^-(s, t)]^{-1} \omega^-(s, t) = \\ & = \{Q(s, t) - is[s^2 + (2 - \nu)t^2]r_0(t) - (s^2 + \nu t^2)r_1(t)\} (s + i|t|)^{-1/2} \times \\ & \times (s - i|t|)^{-2} L_2^+(s, t) [L_1^-(s, t)]^{-1}. \end{aligned} \quad (17)$$

Для  $p(x, y)$  из рассматриваемого класса функция  $w(x, y)$  должна быть непрерывной и, в частности, должно быть:

$$w(+0, y) = w(-0, y). \quad (18)$$

Из (3) легко получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(+0, y) e^{ity} dy = - \lim_{s \rightarrow \infty} is \omega^+(s, t) \quad (19)$$

и аналогично

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(-0, y) e^{ity} dy = \lim_{s \rightarrow \infty} is \omega^-(s, t). \quad (20)$$

Тогда из (18) находим условие непрерывности в форме

$$\lim_{s \rightarrow \infty} s \omega^+(s, t) = - \lim_{s \rightarrow \infty} s \omega^-(s, t). \quad (21)$$

Воспользуемся соотношением

$$\frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{f(t)}{t-z} dt = \frac{1}{z^m} \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{f(t)}{t-z} dt - \frac{1}{2\pi i} \sum_{k=1}^m z^{k-m-1} \int_L t^{m-k} f(t) dt, \quad (22)$$

которое будет справедливо, если на прямой  $L$  при  $k \leq m$   $t^k f(t)$  будет удовлетворять при больших  $t$  условию Гельдера — Липшица.

Перепишем теперь (17) в виде

$$\begin{aligned} & (s + i|t|)^{3/2} L_1^+(s, t) L_2^+(s, t) [\omega^+(s, t) + (ir_0 s^3 + a_1 s^2 + ia_2 s + a_3)(s + \\ & + i|t|)^{-4}] + (s - i|t|)^{-3/2} [L_1^-(s, t) L_2^-(s, t)]^{-1} [\omega^-(s, t) - (ir_0 s^3 + b_1 s^2 + \\ & + ib_2 s + b_3)(s - i|t|)^{-4}] = - \frac{1}{2\pi i} \int_{ib-\infty}^{ib+\infty} \frac{\Phi(k)}{k-s} dk + \frac{1}{2\pi i} \int_{-ib-\infty}^{-ib+\infty} \frac{\Phi(k)}{k-s} dk, \\ & (0 < b < |t|), \end{aligned} \quad (23)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi(k) = & \{Q(k, t) - ik[k^2 + (2 - \nu)t^2]r_0(t) - (k^2 + \nu t^2)r_1(t)\} \times \\ & \times (k + i|t|)^{-1/2} (k - i|t|)^{-2} L_2^+(k, t) [L_1^-(k, t)]^{-1} + (ir_0 k^3 + a_1 k^2 + ia_2 k + a_3) \times \\ & \times (k + i|t|)^{-3/2} L_1^+(k, t) L_2^+(k, t) - (ir_0 k^3 + b_1 k^2 + ib_2 k + b_3) (k - i|t|)^{-1/2} \times \\ & \times [L_1^-(k, t) L_2^-(k, t)]^{-1}. \end{aligned} \quad (24)$$

Потребовав, чтобы  $\lim_{k \rightarrow \infty} k^3 \Phi(k) = 0$ , найдем

$$\begin{aligned} a_1(t) &= 4tr_0(t) + r_1(t); \\ a_2(t) &= (6 + \nu) t^2 r_0(t) + 4tr_1(t); \\ a_3(t) &= 4(1 + \nu) t^3 r_0(t) + (8 - \nu) t^2 r_1(t). \end{aligned} \quad (25)$$

$b_1$ ,  $b_2$  и  $b_3$  выразятся через  $r_0$  и  $r_1$  из условий

$$\int_{ib-\infty}^{ib+\infty} k^n \Phi(k) dk = 0 \quad (n = 0, 1, 2). \quad (26)$$

В результате, согласно (25) и (4), порядок обоих слагаемых в правой части (23) при больших  $s$  будет  $o(s^{-3})$ . Приравнявая согласно теореме Лиувилля попарно первые и вторые слагаемые обеих частей, найдем явные выражения для  $\omega^+$  и  $\omega^-$ , удовлетворяющие (21). Найдя затем по формулам обращения  $\omega(x, y)$ , получим из (11) выражения для  $r_0(t)$  и  $r_1(t)$ .

Из (8) аналогичным путем получим

$$\omega^+(s, t) = - \frac{1}{2\pi i} \int_{ib-\infty}^{ib+\infty} \frac{R(k, t)}{F(k, t) \sqrt{k^2 + t^2}} \frac{dk}{k - s}. \quad (27)$$

Обращая (20) согласно (5), найдем  $R(k, t)$ , а затем и  $p(x, y)$ .

Научно-исследовательский институт  
оснований и подъемных сооружений

Поступило  
20 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. В. Серебряный, Бюлл. Основания и фундаменты, № 21 (1958).  
<sup>2</sup> N. Wiener, E. Hopf, Sitz.-ber. Berliner Acad. Wiss. (1931). <sup>3</sup> Л. И. Лурье, Операционное исчисление, М.—Л., 1, 1948, стр. 8. <sup>4</sup> Н. И. Мухелишвили, Некоторые основные задачи математической теории упругости, М., 1954, стр. 269. <sup>5</sup> Н. И. Мухелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, М., 1946, стр. 258.





А. А. ВЕДЕНОВ

# НОВЫЙ МЕТОД В КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 27 XI 1958)

1. В статистической физике известен ряд методов для нахождения термодинамических потенциалов систем взаимодействующих частиц. В классическом случае \* (ниже будет рассматриваться только этот случай) хорошо известны вириальные разложения термодинамических функций <sup>(1)</sup>, применимые для систем с короткодействующими силами, и метод самосогласованного поля <sup>(1, 2)</sup>, определяющий основную поправку к термодинамическим потенциалам, обусловленную взаимодействием частиц, для систем с дальнодействующими, кулоновскими силами. В последние годы был развит метод корреляционных функций <sup>(3, 4)</sup>, применимый как в случае короткодействующих сил, так и при наличии дальнодействия <sup>(3)</sup>. Однако при использовании этого метода необходимо делать определенные предположения (законность которых должна быть оправдана последующим расчетом) о структуре корреляционных функций высших порядков, входящих в уравнения для низших корреляционных функций; такая процедура довольно неудобна, в частности, при наличии как короткодействующих, так и дальнодействующих сил. Кроме того, при нахождении корреляционных функций приходится решать интегро-дифференциальные уравнения, структура которых необычайно резко усложняется при переходе к корреляционным функциям высших порядков.

2. В настоящей работе предлагается новый метод нахождения термодинамических потенциалов системы взаимодействующих частиц в классической статистической физике.

Напомним прежде всего известное соотношение, выражающее обусловленное взаимодействием изменение свободной энергии  $\Delta F$  через парную корреляционную функцию  $K(\mathbf{x})$ . Дифференцируя выражение для свободной энергии системы  $N$  частиц с потенциалом  $\lambda V(\mathbf{x})$

$$F = -T \ln \int \exp \left( -\frac{\beta}{2} \sum_{i, k=1}^N \lambda V_{ik} \right) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N, \quad \beta = \frac{1}{T}, \quad (1)$$

по  $\lambda$  и используя определение парной корреляционной функции

$$K^{(V)}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) = A^{-1} \int \exp \left( -\frac{\beta}{2} \sum_{i, k=1}^N V_{ik} \right) d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2)$$

( $A$  — нормировочная постоянная), получим для свободной энергии (объем системы здесь и ниже принят равным единице)

$$\Delta F = \int_0^1 \frac{\partial F}{\partial \lambda} d\lambda = \frac{\nu^2}{2} \int d\mathbf{x} \int_0^1 d\lambda V(\mathbf{x}) K^{(\lambda V)}(\mathbf{x}), \quad (3)$$

где  $\nu$  — плотность частиц.

\* Под классическим подразумевается случай, когда частицы подчиняются бoльцмановской статистике и, кроме того, относительное движение частиц описывается классической механикой.

3. Разлагая выражение (2) в ряд по степеням  $V$ :

$$K^{(V)}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) = A^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} (-\beta)^n \times \\ \times \sum_{m_{12}+m_{13}+\dots+m_{N-1,N}=n} V_{12}^{m_{12}} V_{13}^{m_{13}} \dots V_{N-1,N}^{m_{N-1,N}} \frac{1}{m_{12}! m_{13}! \dots m_{N-1,N}!} d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (4)$$

мы видим, что функция  $K$  может быть представлена в виде бесконечной суммы членов разного порядка  $n$  по потенциалу  $V$ , взятых с определенными коэффициентами. Этот факт удобно выразить следующим образом.

Сопоставим каждому слагаемому (4) диаграмму, содержащую  $l$  точек ( $l \leq N$ ), соответствующих тем координатам частиц, которые входят в данное слагаемое. Соединим эти точки линиями так, что точки 1 и 2 соединены  $m_{12}$  линиями, 1 и 3 —  $m_{13}$  линиями, ...,  $N-1$  и  $N$  —  $m_{N-1,N}$  линиями (и полное число линий равно, следовательно,  $n$ ), соответствующими потенциалам взаимодействия  $V_{12}, V_{13}, \dots, V_{N-1,N}$ . По всем точкам, за исключением 1 и 2, проводится интегрирование.

Тогда парная корреляционная функция  $K$  равна сумме вкладов от всех возможных диаграмм, причем каждая диаграмма берется с множителем  $(-\beta)^n \nu^{l-2} \frac{1}{m_{12}! m_{13}! \dots m_{N-1,N}!}$ , где  $\nu$  — плотность.

4. Переходя в (4) к компонентам Фурье, получим

$$K_q = A^{-1} \int \sum_{n=0}^{\infty} (-\beta)^n \sum_{k+k_1+k_2+\dots+k_{n-l+1}=n} V^k(q) V^{k_1}(q_1) \dots V^{k_{n-l+1}}(q_{n-l+1}) \times \\ \times \frac{dq_1 dq_2 \dots dq_{n-l+1}}{m_{12}! m_{13}! \dots m_{N-1,N}!}. \quad (5)$$

Эта формула также может быть записана с помощью диаграмм: число точек и линий, а также числовой множитель перед диаграммой остаются прежними, но линии теперь соответствуют компонента Фурье потенциала  $V_q = \int e^{iq \cdot x} V(x) dx$ ; сумма импульсов  $q$  на линиях, входящих в каждую точку (за исключением точек 1 и 2), равна нулю; сумма импульсов на линиях, входящих в точки 1 и 2, равна  $\pm q$ . По всем импульсам производится интегрирование.



Рис. 1

В дальнейшем мы используем диаграммную технику именно в импульсном представлении.

5. Покажем, как с помощью этого метода можно вычислить второй вириальный коэффициент для газа частиц с короткодействующими силами. Как известно, в этом случае малым параметром задачи является отношение радиуса действия потенциала  $r_0$  к среднему расстоянию между частицами  $R = \nu^{-1/3}$ . Формально можно считать, следовательно, малым параметром плотность  $\nu$  и из всей совокупности диаграмм ограничиться для нахождения основной поправки к свободной энергии идеального газа диаграммами с наименьшим возможным числом точек  $l = 2$  (рис. 1).

Полный вклад от этих диаграмм равен

$$K_q = \delta_q - \beta V_q + \frac{\beta^2}{2} \int V_{q_1} V_{q-q_1} d\mathbf{q}_1 - \frac{\beta^3}{3!} \int V_{q_1} V_{q_2} V_{q-q_1-q_2} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 + \dots = \\ = \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \left\{ 1 - \beta V(\mathbf{x}) + \frac{\beta^2}{2} V^2(\mathbf{x}) - \frac{\beta^3}{3!} V^3(\mathbf{x}) + \dots \right\} d\mathbf{x} = \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} e^{-\beta V(\mathbf{x})} d\mathbf{x}. \quad (6)$$

Таким образом, парная корреляционная функция  $K$  имеет в этом случае вид

$$K(\mathbf{x}) = \exp(-\beta V(\mathbf{x})), \quad (7)$$

а поправка к свободной энергии, вычисленная с помощью формул (3) и (7), равна

$$\Delta F = \frac{\nu^2}{2} \int d\mathbf{x} \int_0^1 d\lambda V(\mathbf{x}) e^{-\lambda \beta V(\mathbf{x})} = -T \frac{\nu^2}{2} \int d\mathbf{x} \{e^{-\beta V(\mathbf{x})} - 1\}, \quad (8)$$

что совпадает с известным выражением для поправки, обусловленной вторым вириальным коэффициентом.

Аналогичным образом можно получить и выражения для высших вириальных коэффициентов.

6. Рассмотрим теперь случай дальнедействующих сил (кулоновского взаимодействия). Поскольку потенциал  $V_q$  в этом случае равен  $4\pi e^2/q^2$  и быстро возрастает при  $q \rightarrow 0$ , естественно учесть в первую очередь диаграммы, дающие наибольший вклад при  $q \rightarrow 0$ . Эти диаграммы изображены

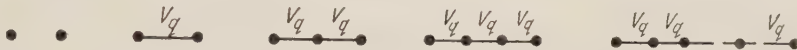


Рис. 2

на рис. 2; они характерны тем, что все импульсы  $\mathbf{q}$  на линиях  $V_q$  равны. Суммарный вклад этих диаграмм есть

$$K_q = \delta_q - \beta V_q + \nu^2 \beta^2 V_q^2 - \nu^2 \beta^3 V_q^3 + \dots = \delta_q - \frac{\beta V_q}{1 + \nu \beta V_q} = \\ = \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \left( 1 - \frac{\beta e^2}{|\mathbf{x}|} e^{-\kappa' |\mathbf{x}|} \right) d\mathbf{x}, \quad \kappa' = \sqrt{4\pi \beta e^2 \bar{V}}. \quad (9)$$

Обобщение изложенной техники диаграмм на случай многокомпонентных систем тривиально. Например, в случае двухкомпонентной системы (состоящей из заряженных частиц) достаточно ввести два типа точек (положительно и отрицательно заряженные частицы) и три типа линий (взаимодействие между положительными, отрицательными и разноименными зарядами) на диаграммах. В этом случае суммирование диаграмм, аналогичных использованному при выводе (9), приводит к следующему выражению для парной корреляционной функции частиц с зарядами  $Z_1$  и  $Z_2$  (справедливому только при  $|\mathbf{x}| \gg \beta e^2$ ):

$$K_q^{Z_1 Z_2} = \delta_q - \beta Z_1 Z_2 \cdot 4\pi e^2 / q^2 + \beta^2 Z_1 Z_2 (\nu_1 Z_1^2 + \nu_2 Z_2^2) (4\pi e^2 / q^2)^2 - \\ - \beta^3 Z_1 Z_2 (\nu_1^2 Z_1^4 + 2\nu_1 \nu_2 Z_1^2 Z_2^2 + \nu_2^2 Z_2^4) (4\pi e^2 / q^2)^3 + \dots = \\ = \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \left( 1 - \frac{Z_1 Z_2 \beta e^2}{|\mathbf{x}|} e^{-\kappa |\mathbf{x}|} \right) d\mathbf{x}$$

(где  $\kappa = (4\pi \beta e^2 \sum \nu Z^2)^{1/2}$ , а сумма берется по сортам зарядов). Таким образом, для  $K$  и поправки  $\Delta F$  к свободной энергии получаются хорошо известные выражения

$$K^{Z_1 Z_2}(\mathbf{x}) = 1 - \frac{Z_1 Z_2 \beta e^2}{|\mathbf{x}|} e^{-\kappa |\mathbf{x}|}, \quad \Delta F = -\frac{T \kappa^3}{12\pi}. \quad (10)$$

7. Применим теперь изложенный метод для нахождения следующей поправки к парной корреляционной функции в системе с кулоновским взаимодействием (для расстояний, больших по сравнению с усредненной амплитудой рассеяния в кулоновском поле  $Z_1 Z_2 \beta e^2$ ). Для этого необходимо, кроме диаграмм, рассмотренных при выводе (10), учесть диаграммы рис. 3 а, б (как и в предыдущем разделе, здесь имеются два типа точек и три типа линий).

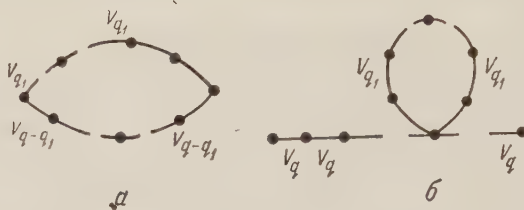


Рис. 3

Вклад диаграмм рис. 3 а в случае нейтральной системы, состоящей из частиц с зарядами  $Z_+$  и  $Z_- = -Z_+$ , равен

$$\frac{1}{2} \int Z_1 Z_2 \left\{ -\beta V_{q_1} + \left( \sum \nu Z^2 \right) \beta^2 V_{q_1}^2 - \left( \sum \nu Z^2 \right)^2 \beta^3 V_{q_1}^3 + \dots \right\} Z_1 Z_2 \left\{ -\beta V_{q-q_1} + \left( \sum \nu Z^2 \right) \beta^2 V_{q-q_1}^2 - \left( \sum \nu Z^2 \right)^2 \beta^3 V_{q-q_1}^3 + \dots \right\} dq_1 = \int e^{iq \cdot x} \frac{1}{2} \left( \frac{Z_1 Z_2 \beta e^2}{|x|} e^{-\kappa|x|} \right)^2 dx. \quad (11)$$

Несколько более сложные вычисления, проведенные для диаграмм рис. 3 б, показывают, что вклад этих диаграмм в  $K_q$  равен

$$\left\{ Z_1 Z_2 \frac{\sum \nu Z^4}{\sum \nu Z^2} \frac{\kappa^4}{(q^2 + \kappa^2)^2} - Z_1 Z_2 (Z_1^2 + Z_2^2) \frac{\kappa^2}{q^2 + \kappa^2} \right\} \frac{\kappa^3}{4\pi (\sum \nu Z^2)^2}; \quad (12)$$

соответствующий член в парной корреляционной функции в координатном пространстве есть

$$\left\{ Z_1 Z_2 \frac{\sum \nu Z^4}{\sum \nu Z^2} \frac{e^{-\kappa|x|}}{2} - Z_1 Z_2 (Z_1^2 + Z_2^2) \frac{e^{-\kappa|x|}}{\kappa|x|} \right\} \kappa^2 \beta^2 e^4. \quad (13)$$

Таким образом, парная корреляционная функция для систем с кулоновским взаимодействием на расстояниях много больших, чем  $Z_1 Z_2 \beta e^2$ , имеет вид

$$K^{Z_1 Z_2}(\mathbf{x}) = 1 - \frac{Z_1 Z_2 \beta e^2}{|x|} e^{-\kappa|x|} + \frac{1}{2} \left( \frac{Z_1 Z_2 \beta e^2}{|x|} e^{-\kappa|x|} \right)^2 + \\ + Z_1 Z_2 \kappa^2 \beta^2 e^4 \left\{ \frac{\sum \nu Z^4}{\sum \nu Z^2} \frac{e^{-\kappa|x|}}{2} - (Z_1^2 + Z_2^2) \frac{e^{-\kappa|x|}}{\kappa|x|} \right\}. \quad (14)$$

В заключение приношу благодарность акад. М. А. Леонтовичу за обсуждение работы.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИЛ, 1949.  
<sup>2</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, 1951. <sup>3</sup> Н. Н. Боголюбов, Динамические проблемы в статистической физике, М.—Л., 1946. <sup>4</sup> М. Вогт, Н. Грегг, Proc. Roy. Soc., A 188, 10 (1946).



ГО ЦИ-ДИ и Б. С. РАТНЕР

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫХОДА РЕАКЦИИ ( $\gamma$ p) НА РАЗЛИЧНЫХ ИЗОТОПАХ КАДМИЯ

(Представлено академиком В. И. Векслером 7 I 1959)

Механизм взаимодействия  $\gamma$ -квантов с ядрами в области энергии 10—30 Мэв в настоящее время нельзя считать полностью установленным. Для объяснения опытных фактов: гигантского резонанса в сечении фотонейтронных реакций и его зависимости от  $A$ , аномально большого выхода протонов, особенностей в энергетическом и угловом распределении испускаемых частиц и др. — привлекаются два различных представления: модель дипольных колебаний и оболочечная модель.

Для выяснения характера поглощения  $\gamma$ -квантов ядрами существенное значение имеет изучение сечения отдельных фотоядерных реакций в зависимости от энергии  $\gamma$ -квантов. Ранее (<sup>1,2</sup>) было обращено внимание на то обстоятельство, что для реакции ( $\gamma$ p) положение максимума в сечении заметно сдвинуто в область больших энергий относительно гигантского резонанса. Сдвиг оказался наибольшим для ядер, где основной вклад в реакцию ( $\gamma$ p) дают протоны прямого взаимодействия (например,  $\text{Mo}^{100}$  (<sup>3,4</sup>)). Объяснение этого явления лишь влиянием кулоновского барьера не представлялось удовлетворительным. Ввиду значительного интереса проблемы нами было предпринято изучение зависимости выхода реакции ( $\gamma$ p) от максимальной энергии  $\gamma$ -лучей  $E_{\gamma m}$  в спектре тормозного излучения для нескольких изотопов кадмия:  $\text{Cd}^{112}$ ,  $\text{Cd}^{113}$ ,  $\text{Cd}^{114}$  и  $\text{Cd}^{116}$  \*.

**Методика.** Измерения производились на синхротроне 30 Мэв ФИАН. Образцы кадмия чистотой свыше 99,95%, свернутые в трубку, весом до 28 г, облучались в пучке  $\gamma$ -лучей на расстоянии 20 см от мишени синхротрона в продолжение 10; 30 или 60 мин. в зависимости от значения энергии  $E_{\gamma m}$ . Одновременно, в той же геометрии облучались образцы меди, причем выход реакции  $\text{Cd}(\gamma p)$  относился к выходу реакции  $\text{Cu}^{63}(\gamma n)\text{Cu}^{62}$ . Применение относительных измерений позволило уменьшить ошибки, обусловленные возможными изменениями в условиях работы ускорителя. В отдельной серии облучений определялся выход реакции  $\text{Cu}^{63}(\gamma n)\text{Cu}^{62}$ . В этом случае, доза  $\gamma$ -излучения регистрировалась посредством монитора, прокалброванного по толстостенной алюминиевой ионизационной камере (<sup>5</sup>). Интенсивность пучка  $\gamma$ -лучей поддерживалась с точностью до  $\pm 5\%$ . Радиоактивное серебро, образованное в ходе реакции  $\text{Cd}(\gamma p)\text{Ag}$ , химическим путем отделялось от кадмия. Наведенная активность  $\text{Ag}^{115}$  с полупериодом  $T=21$  мин.,  $\text{Ag}^{113}$  с  $T=5,3$  часа,  $\text{Ag}^{112}$  с  $T=3,2$  часа и  $\text{Ag}^{111}$  с  $T=7,6$  суток регистрировалась двумя торцовыми счетчиками типа БФЛ-25 в  $4\pi$ -геометрии. Измерения активности производились в течение 17—20 час. (начиная с 20 мин. после конца облучения), а также через 3 дня для определения активности с  $T=7,6$  суток. Активность меди реги-

\* Часть результатов настоящей работы доложена на конференции по ядерным реакциям в Москве (ноябре 1957 г.).

стрировалась другой установкой в течение 3 мин. через 50 мин. после конца облучения. Как показало облучение образцов, помещенных в стороне от пучка  $\gamma$ -лучей, эффект реакции (np) за счет нейтронов, образующихся в мишени и в камере синхротрона, пренебрежимо мал. Вклад реакции (np) от нейтронов, возникающих в самом образце, согласно оценке, не превышает 5%.

На малую роль реакции (np) указывает также факт, что наблюдаемый вывод реакции ( $\gamma p$ ) не изменялся при увеличении веса образцов кадмия в 2,5 раза. Шкала значений максимальной энергии  $\gamma$ -лучей  $E_{\gamma m}$  калибровалась по порогам фотоядерных реакций, а в последней серии облучений перед каждым облучением проверялась по порогу реакции  $\text{Cu}^{63}(\gamma n)$  и излому в кривой выхода реакции  $\text{O}^{16}(\gamma n)\text{O}^{15}$  при  $E_{\gamma m} = 17,15$  Мэв (<sup>6</sup>). Чтобы уста-

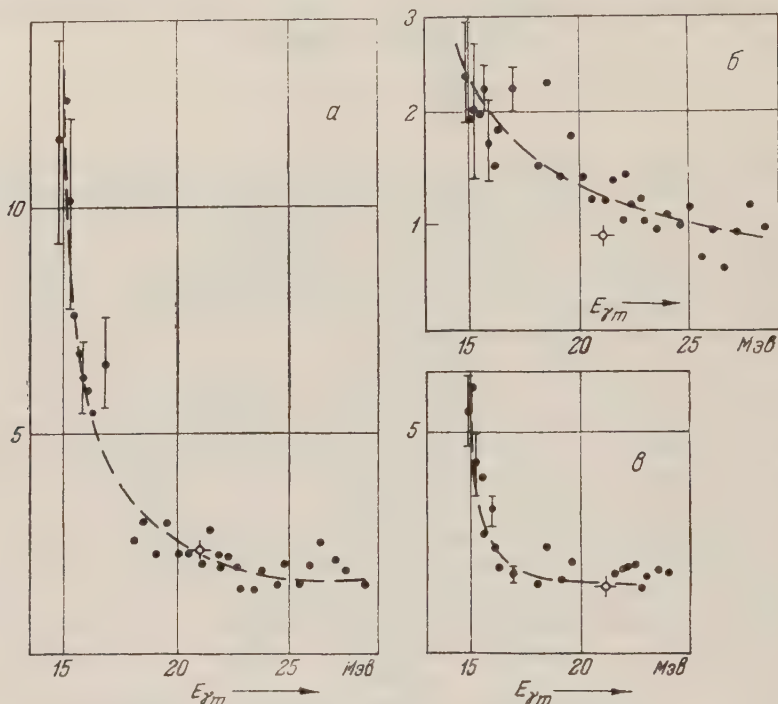


Рис. 1. Отношение выхода реакции  $\text{Cd}(\gamma p)$  на изотопах  $\text{Cd}^{112}$  (а),  $\text{Cd}^{113}$  (б) и  $\text{Cd}^{116}$  (в) к выходу реакции  $\text{Cd}^{114}(\gamma p)\text{Ag}^{113}$  в зависимости от энергии  $E_{\gamma m}$

новить количество кадмия, оставшегося на фильтре, было произведено облучение кадмия нейтронами реактора. Активность  $\text{Cd}^{115}$  ( $T = 53$  часа) после химической обработки не превышала в среднем  $1,0 \cdot 10^{-4}$  от начальной активности. Оценка, произведенная с использованием этой цифры, показывает, что вклад активности за счет реакции  $\text{Cd}^{116}(\gamma n)\text{Cd}^{115}$  не превышает 5%. Помимо этого, для контроля после одного из облучений серебро было осаждено дважды. Результаты совпали с полученными после однократного выделения серебра.

**Результаты.** Отношение выхода реакции  $\text{Cd}(\gamma p)$  на изотопах кадмия  $\text{Cd}^{112}$ ,  $\text{Cd}^{113}$  и  $\text{Cd}^{116}$  к выходу реакции  $\text{Cd}^{114}(\gamma p)\text{Ag}^{113}$  в функции энергии  $E_{\gamma m}$  изображено на рис. 1. Приведены среднеквадратичные ошибки, полученные по данным нескольких измерений, выполненных в интервале  $E_{\gamma m}$ , равном 0,2 Мэв. Результаты при  $E_{\gamma m} = 21,0$  Мэв, помеченные крестом, взяты из работы (<sup>7</sup>). Для реакции  $\text{Cd}^{116}(\gamma p)\text{Ag}^{115}$  достоверны лишь данные при  $E_{\gamma m} < 19$  Мэв, поскольку при больших значениях энергии  $\gamma$ -лучей возможна регистрация  $\beta^+$ -активности от изотопов  $\text{Ag}^{106}$  ( $T = 24$  мин.) и  $\text{Ag}^{104}$  ( $T = 27$  мин.) за счет реакции ( $\gamma np$ ). Реакцией ( $\gamma np$ ), может быть,

обусловлена также часть активностей  $\text{Ag}^{111}$  и  $\text{Ag}^{112}$  при  $E_{\gamma m}$  свыше 22 и 19 Мэв соответственно. Однако то обстоятельство, что при  $E_{\gamma m} = 21$  Мэв относительные выходы мало отличаются от выходов, полученных в работе (7), где исключена возможность регистрации других реакций, указывают, по-видимому, на незначительную роль ( $\gamma p$ ). Кривые выхода реакции ( $\gamma p$ ) для каждого изотопа кадмия были получены, исходя из этого предположения, перемножением относительного выхода  $\text{Cd}(\gamma p)\text{Ag}/\text{Cu}^{63}(\gamma n)$  на измеренную отдельно кривую выхода реакции  $\text{Cu}^{63}(\gamma n)$ . Предварительные данные эффективных сечений, построенных по кривым выхода, приведены в табл. 1; точность их составляет  $\pm 20\%$ ; положение максимума определено с точностью  $\pm 0,5$  Мэв.

Таблица 1

	$\text{Cd}^{112}(\gamma p)$	$\text{Cd}^{113}(\gamma p)$	$\text{Cd}^{114}(\gamma p)$	$\text{Cd}^{116}(\gamma p)$
Энергия $E_m$ , соответств. максимуму в сечении, Мэв	21,0	20,0	21,0	$> 20,5$
Сечение при $E_m$ , мбарн.	14,5	10,0	10,5	$> 2,3$

Обсуждение. 1. Представляет интерес наблюдаемая в эксперименте большая разница в выходе реакции ( $\gamma p$ ) на изотопах одного и того же элемента, особенно заметная при малых значениях  $E_{\gamma m}$ . Так при  $E_{\gamma m} = 16$  Мэв выходы реакции ( $\gamma p$ ) для изотопов  $\text{Cd}^{112}$ ,  $\text{Cd}^{113}$ ,  $\text{Cd}^{114}$  и  $\text{Cd}^{116}$  относятся соответственно как 6:1,8:1,0:0,25. Как видно, более тяжелым изотопам соответствует меньший выход, причем добавление 4 нейтронов уменьшает выход в 24 раза. Если бы рассматриваемые реакции протекали с образованием составного ядра, то уменьшение выхода реакции ( $\gamma p$ ) с ростом  $A$  можно было бы попытаться приписать увеличению конкуренции со стороны реакции ( $\gamma n$ ) вследствие роста разности энергии связи протона  $E_p$  и нейтрона  $E_n$ . Однако, как было показано в (8),  $\sigma(\gamma p)$  для  $\text{Cd}^{112}$  и  $\text{Cd}^{113}$  в десятки раз превышает рассчитанное по статистической теории. Соотношение  $E_p$  и  $E_n$  в ядрах  $\text{Cd}^{114}$  и  $\text{Cd}^{116}$  еще более неблагоприятно для испарения протонов, чем в  $\text{Cd}^{112}$  (9). Конкуренция со стороны реакции ( $\gamma n$ ), по-видимому, также не объясняет наблюдаемой разницы в выходах. Пороги для этой реакции у изотопов  $\text{Cd}^{112}$  и  $\text{Cd}^{114}$  весьма близки (18,3 и 19,0 Мэв соответственно (9)) и, кроме того, лежат при довольно высокой энергии. Наконец, определенную роль может играть величина энергии связи протона  $E_p$ . В табл. 2 приведены соответствующие значения по данным работ (9, 10).

Таблица 2

	$\text{Cd}^{112}$	$\text{Cd}^{113}$	$\text{Cd}^{114}$	$\text{Cd}^{116}$	Лит. источник
$E_p$ , Мэв	9,39	10,0	10,4	10,1	(9)
$E_p$ , Мэв	9,8	9,6	10,1	10,7	(10)
$E_n$ , Мэв	9,12	6,74	9,046	8,4	(9)

Энергия связи протона обуславливает, прежде всего, разную проникаемость барьера для протонов. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что разница в энергии связи протонов между самым легким и самым тяжелым изотопами не превышает  $\sim 1$  Мэв. Изменение проникаемости, связанное с этой разницей, если предположить передачу всей энергии протону, при  $E_{\gamma m} = 16,0$  Мэв приведет к фактору  $\sim 4$  (11), который будет уменьшаться с ростом энергии. Трудно предположить, что это обстоятельство может объяснить разницу в выходах, особенно в области  $E_{\gamma m} = 21 - 22$  Мэв, далекой от порога. Согласно модели оболочек (12) переход от ядра  $\text{Cd}^{112}$  к  $\text{Cd}^{113}$  изменяет количество нейтронов в оболочке  $5g_{7/2}$  с 7 до 8. Казалось бы, что при этом вероятность «запутывания» протона, поглотившего энергию  $\gamma$ -кванта, не должна заметно возрасти.



По-видимому, наблюдаемые закономерности специфичны для прямого фотоэффекта и обусловлены изменением взаимодействия с  $\gamma$ -квантами протонов, расположенных на одночастичных уровнях в ядре, при увеличении количества нейтронов. Столь сильная связь кажется весьма удивительной. Результаты настоящей работы, в основном, не противоречат немногочисленным данным других работ, в первую очередь, полученным для кадмия при  $E_{\gamma m} = 21$  Мэв (<sup>7</sup>). Меньшие выходы для более тяжелых изотопов наблюдались в реакции  $W(\gamma p)Ta$  (<sup>13</sup>). В работе (<sup>8</sup>), выполненной с  $\gamma$ -лучами от реакции  $Li(p\gamma)$ , отношение сечений реакции  $(\gamma p)$  для изотопов  $Sn^{117}$  и  $Sn^{118}$  составляет 1,9. В то же время для  $Cd^{111}$ ,  $Cd^{112}$  и  $Cd^{113}$  авторы получили близкие значения сечения реакции  $(\gamma p)$ . В работе (<sup>3</sup>), где измерялись распределения фотопротонов из ядер  $Mo^{92}$  и  $Mo^{100}$ , найдено, что выходы при  $E_{\gamma m} = 22,5$  Мэв относятся примерно как 20 : 1. Однако здесь такая разница может объясняться большим «испарительным» выходом реакции  $Mo^{92}(\gamma p)$  из-за  $E_{\pi} - E_p = 4,9$  Мэв.

2. Положение максимума в сечении реакции  $(\gamma p)$  на изотопах  $Cd^{112}$ ,  $Cd^{113}$  и  $Cd^{114}$  значительно отличается от энергии гигантского резонанса, равной для кадмия 15,5 Мэв. Оно весьма близко к величине, полученной для  $Mo^{100}$  (<sup>4</sup>). Для нечетного изотопа  $Cd^{113}$  максимум в сечении лежит при несколько меньшей энергии, чем для изотопов  $Cd^{112}$  и  $Cd^{114}$ .

Авторы весьма признательны Б. А. Хотину за помощь в проведении контрольного опыта по химическому выделению серебра.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
13 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. McPherson, E. Pederson, L. Katz, Canad. J. Phys., **32**, 593 (1954).
- <sup>2</sup> Б. С. Ратнер, Кандидатская диссертация, Физ. инст. им. П. Н. Лебедева АН СССР, 1954.
- <sup>3</sup> W. A. Butler, G. M. Almy, Phys. Rev., **91**, 58 (1953).
- <sup>4</sup> F. Ferrero, A. O. Hanson, R. Malvano, C. Tribuno, Nuovo Cimento, **6**, 585 (1957).
- <sup>5</sup> B. H. Flowers, I. O. Lawson, E. B. Fossey, Proc. Phys. Soc., **65B**, 286 (1952).
- <sup>6</sup> A. C. Penfold, B. M. Spicer, Phys. Rev., **100**, 1377 (1955).
- <sup>7</sup> R. B. Duffield, J. D. Knight, Phys. Rev., **75**, 1631 (1949).
- <sup>8</sup> O. Hirscl, H. Waffler, Helv. Phys. Acta, **20**, 373, (1947).
- <sup>9</sup> В. А. Кравцов, Усп. физ. наук, **54**, 3 (1954).
- <sup>10</sup> A. H. Wapstra, Physica, **21**, 385 (1955).
- <sup>11</sup> Дж. Блатт, В. Вайскопф, Теоретическая ядерная физика, 1955.
- <sup>12</sup> P. F. Klinkenberg, Rev. Mod. Phys., **24**, 63 (1952).
- <sup>13</sup> A. J. Moses, D. S. Martin, Phys. Rev., **84**, 366 (1951).



Я. Г. ДОРФМАН

# СВОЙСТВА И СОСТОЯНИЕ АТОМОВ МЕТАЛЛА В НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 3 I 1959)

Исследуя магнитные свойства диамагнитных алкилов Hg, Ge, Sn и Pb, Паскаль<sup>(1)</sup>, Кадомцев<sup>(2)</sup>, Мазроль и Фогт<sup>(3)</sup> пытались выяснить состояние атомов металлического элемента в этих соединениях. Они вычитали из суммарной восприимчивости соединения  $\chi$  диамагнитную восприимчивость углеводородного радикала  $\chi_{C_nH_m}$ , вычисленную с помощью эмпирической аддитивной схемы Паскаля. Полученную таким путем разность  $(\chi - \chi_{C_nH_m}) = \Delta$  эти авторы считали восприимчивостью металлического элемента  $\chi_A$ . Проведя расчет, они обнаружили, что численная величина  $\Delta$  постепенно падает по мере усложнения углеводородного радикала и заключили, что падает  $\chi_A$ , постепенно приближаясь к тому значению, которое наблюдается у данного чистого элемента в твердом или жидком состоянии. В отношении Ge такой вывод<sup>(3)</sup> принципиально допустим, поскольку кристаллический Ge построен из атомов, связанных друг с другом валентными связями. Но в отношении Sn, Pb и Hg такой вывод представляется крайне странным. Трудно допустить, чтобы отдельные атомы Hg, Sn или Pb, вкрапленные между сложными углеводородными радикалами, оказались там в таком же состоянии, в каком они находятся в металлическом кристалле или в металлической жидкости. Этому явно противоречит хотя бы тот опытный факт, что большинство из рассматриваемых соединений бесцветны и прозрачны для видимого света.

Таблица 1

	$-\chi \cdot 10^6$ *	$-\chi_d \cdot 10^6$ **	$+\chi_p \cdot 10^6$	$-\chi'_{dA} \cdot 10^6$	$-\chi_{dA} \cdot 10^6$
Hg (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	75,6	95,6	20	67,5	средн. 70 84,6
Hg (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	136,8	169,0	32,2	69,5	
Hg (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>	160	195,0	35	72,0	
Ge (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	128	134,0	6,0	31	средн. 34 38,5
Ge (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	174	186,0	12,0	34	
Ge (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub>	264	284,0	20	38	
Sn (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	232,3	252,0	19,7	52,5	средн. 53 58
Sn (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub>	180	300,0	20	53	
Sn (C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>4</sub>	376,3	396,0	19,7	53	
Pb (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	108,8	136,0	27,2	80	средн. 81 97,3
Pb (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	154	183,0	28,9	79	
Pb (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	196,7	237,0	40,3	85	

\* По (1-3). \*\* Полярizyеmостu вычислены из данных (?).

Естественно предположить, что странный результат, полученный указанными авторами, является следствием неправильного метода исследования. В самом деле магнитная восприимчивость соединения  $\chi$  складывается

из ланжевенновской диамагнитной компоненты  $\chi_d$  и парамагнитной фанфлековской  $\chi_p$ , т. е.  $\chi = \chi_d + \chi_p$ . Нами было показано <sup>(4)</sup>, что только  $\chi_d$  в ряде случаев можно по принципу аддитивности разложить на ланжевенновские компоненты  $\chi_{dA}$  отдельных атомов. Между тем, указанные авторы совершенно не учитывали этого обстоятельства. Поэтому разность  $\Delta$ , которую они отождествляли с  $\chi_A$ , фактически включала в себя частично фанфлековскую компоненту всей молекулы.

Для определения истинной доли диамагнитной восприимчивости металла в соединении, необходимо прежде всего отделить  $\chi_d$  всей молекулы от  $\chi_p$ . Следуя намеченному нами в <sup>(4,5)</sup> методу, мы провели расчеты, результаты которых представлены в табл. 1. Поскольку  $\chi_d$  вычисляется с помощью опытных данных для поляризуемости, удалось рассчитать  $\chi_d$  лишь для тех соединений, для которых из опыта известна поляризуемость. Определяя долю  $\chi_d$ , относящуюся к углеводородному радикалу, мы принимали в соответствии с <sup>(4)</sup>  $\chi_{dC} = -8 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{dH} = -2 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом получены ланжевенновские компоненты восприимчивости атомов металла  $\chi'_{dA}$ .

Данные табл. 1 отчетливо показывают, что  $\chi_p$  в этих соединениях весьма значительны, и пренебрегать ими нельзя <sup>(5)</sup>. Далее, оказывается, что диамагнетизм металла  $\chi_{dA}$  не только не падает с усложнением алкильного радикала, а, напротив, в ряде случаев даже слегка растет.

В последнем столбце табл. 1 приведены вычисленные нами значения диамагнитных восприимчивостей изолированных атомов металла  $\chi_{dA}$  \*. Сопоставление  $\chi'_{dA}$  и  $\chi_{dA}$  показывает, что ланжевенновские компоненты восприимчивости  $\chi'_{dA}$  приближаются к значениям восприимчивости изолированных атомов. Следует при этом заметить, что восприимчивость изолированного атома Hg может быть также вычислена из поляризуемости ртутного пара ( $\alpha = 5,1 \cdot 10^{-24}$ ) и оказывается равной  $-62 \cdot 10^{-6}$ , между тем, как из непосредственных измерений Я. С. Шура <sup>(6)</sup> она составляет около  $-77,7 \cdot 10^{-6}$ . Замечательно, что приведенное в таблице значение  $\chi'_{dA}$  для Ge согласуется с вычисленным из поляризуемости ( $\alpha = 4,48 \cdot 10^{-24}$ ) значением  $\chi_{dGe} = -37 \cdot 10^{-6}$  для чистого кристаллического германия.

Полученные нами данные для  $\chi'_{dA}$  позволяют оценить внешние размеры электронных оболочек атомов металла, если считать их сферическими. Таким образом, мы получаем для эффективного радиуса атома Hg  $r \cong \cong 2,6$  Å, а для атомов Pb  $r \cong 2,8$  Å. Между тем из рентгеноструктурных данных известно, что, например, в  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  расстояние между ядром Hg и ядром соседнего атома C  $d = 2,33$  Å, а в  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  расстояние между ядром Pb и ядром ближайшего атома C  $d = 2,29$  Å. Сопоставляя соответствующие  $r$  и  $d$ , можно видеть, что электронные облака атомов Hg и Pb сильно перекрываются с облаками соседних атомов C, образуя с ними, очевидно, прочные валентные связи.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что намеченный нами метод <sup>(4)</sup> интерпретации магнитных свойств проливает свет на природу электронных химических связей, между тем как эмпирическая схема Паскаля оказывается принципиально неприменимой к этого рода задачам и приводит, как мы видели в ряде случаев, к неправильным выводам.

Поступило  
26 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> P a s c a l, Ann. Chim. Phys., **25**, 289 (1912). <sup>2</sup> I. K a d o m t z e f f, Bull. Soc. Chim. France, 394 (1949); C. R., **226**, 661 (1948). <sup>3</sup> P. M a z e r o l l e s, D. V o i g t, C. R., **240**, 2144 (1955). <sup>4</sup> Я. Г. Д о р ф м а н, ДАН, **119**, 305 (1958). <sup>5</sup> Я. Г. Д о р ф м а н, ЖЭТФ, **35**, 2(8), 533 (1958). <sup>6</sup> J. S. S h u r, Nature, **139**, 804 (1937). <sup>7</sup> Handb. Chem. and Phys., 37 ed., 1955

\* Восприимчивость атома вычислялась как сумма (известной из опыта) восприимчивости иона и восприимчивости валентных электронов, рассчитанной по приближенному методу Слэтера.

А. А. ШУЛТИН

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА КОЛЕБАНИЯ  
ИОНОВ  $\text{NO}_3^-$  (ИЛИ  $\text{CO}_3^{--}$ ) ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ  
НИТРАТА НАТРИЯ И КАЛЬЦИТА

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 2 I 1959)

Согласно теоретическим представлениям (<sup>1-5</sup>) колебательный спектр молекулы или сложного иона, находящихся в кристаллической решетке, может отличаться от спектра изолированной молекулы в основном по следующим причинам: 1) в силу расщепления каждого возбужденного состояния молекулы в кристалле на ряд квазинепрерывных зон возбужденных состояний по числу молекул в элементарной ячейке; 2) в силу изменения правил отбора, определяющих спектроскопическую активность энергетических переходов; 3) в случае снятия вырождения, если молекула имеет вырожденные уровни. Кроме того, вследствие взаимодействия с колебаниями решетки должны существовать переходы, соответствующие одновременному возбуждению внутримолекулярного и решеточного колебаний, а при достаточно высоких температурах — переходы, соответствующие возбуждению внутримолекулярных колебаний с уже возбужденных колебательных состояний решетки.

В статье (<sup>6</sup>) нами сообщалось об исследованиях инфракрасных спектров поглощения нитратов свинца и бария, где ряд максимумов, лежащих в области основных колебательных переходов иона  $\text{NO}_3^-$ , по совокупности признаков был причислен к «составным» с решеткой.

С целью обнаружить влияние кристаллической решетки на колебательный спектр группы  $\text{NO}_3^-$  (или  $\text{CO}_3^{--}$ ) в настоящей работе были изучены спектры монокристаллических пластинок изоморфных кристаллов  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  (кальцита). Эти кристаллы принадлежат к ромбоэдрической симметрии (пространственная группа  $D_{3d}^6$ ) и содержат 2 молекулы в элементарной ячейке. Образцы  $\text{NaNO}_3$  представляли собой пластинки размером  $0,18 \times 10 \times 20$  мм (для образца, вырезанного параллельно оптической оси) и  $0,20 \times 10 \times 20$  мм (для образца, вырезанного перпендикулярно оси). Образец кальцита, ориентированный параллельно оптической оси, имел размеры  $0,10 \times 10 \times 20$  мм, а образец, ориентированный перпендикулярно оси, — размеры  $12 \times 10 \times 20$  мм. Спектры поглощения были сняты в неполяризованном свете. Однако в случае использования образцов, вырезанных перпендикулярно оптической оси, спектры не содержат анизотропной компоненты (так как сечение одноосного эллипсоида поляризуемости плоскостью образца имеет форму окружности, а образец устанавливается перпендикулярно пучку радиации) и дают полное представление о поляризации полос поглощения в этой ориентации. Спектры образцов, ориентированных параллельно оптической оси, содержат, очевидно, все переходы, активные в данном интервале частот (оптическая ось кристалла направлена параллельно одной из сторон прямоугольной пластинки исследуемого кристалла, которая установлена перпендикулярно пучку падающей радиации).

Анализ правил отбора для колебаний ионов  $\text{NO}_3^-$  (или  $\text{CO}_3^{--}$ ) в кристаллической решетке типа кальцита приводит к выводу, что, несмотря на расщепление колебательных термов на две компоненты вследствие резонанса-



Частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) и интерпретация инфракрасного спектра поглощения нитрата натрия

$T = 20^\circ \text{C}$	$T = -160^\circ \text{C}$	Расшифровка	$T = 20^\circ \text{C}$	$T = -160^\circ \text{C}$	Расшифровка
Образец вырезан перпендикулярно оптической оси			Образец вырезан параллельно оптической оси		
727	728	$\nu_4$	727	728	$\nu_4$
~775		$\nu_2 - 65$	815	816	
845	815	} $\nu_2$	~829		} $\nu_2$
840	841		838	838	
~891	~898	$\nu_2 + 64;$		~874	$\nu_1 - 217$
926	931	$\nu_2 + 91;$	~894	897	$\nu_1 - 185$
953	~961	$\nu_1 - 107$	924	929	$\nu_2 + 91;$
978	986	$\nu_2 + 146;$		948	
1007	1017	$\nu_2 + 177$	985—1047	984	$\nu_2 + 146;$
1046	~1050			1015	$\nu_2 + 177$
~1064	1064	$\nu_2 + 224$		1060	$\nu_2 + 222$
	~1098				$\nu_1 + 95$
1160	1150	$\nu_1 + 82$	~1166	~1162	$\nu_1 + 135$
	1168	$\nu_3 - 217;$	1214	1204	$\nu_3 - \nu_{\text{трансл.}}$
	1184	$\nu_1 + 130$		~1242	$\nu_1 + 165$
1184	1216	$\nu_3 - 170$		~1252	$\nu_3 - \nu_{\text{трансл.}}$
	~1249	$\nu_3 - 136;$		~1268	$\nu_1 + 217$
1250—1520	1300—1490	$\nu_3, 2\nu_4$	1260—1570	1290	
				1314	} $\nu_3$
				1350	
				~1375	
				1398	
				~1494	} $\nu_2 + \nu_4$
				~1560	

Примечание. Здесь, так же как и в табл. 2, составные переходы интерпретированы на основе частот колебаний решетки, предельные величины которых (определяемые, например, из спектров комбинационного рассеяния) использованы для построения схемы уровней на рис. 1 и 2.

Таблица 2

Частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) и интерпретация инфракрасного спектра поглощения кальцита

$T = 20^\circ \text{C}$	$T = -160^\circ \text{C}$	Расшифровка	$T = 20^\circ \text{C}$	$T = -160^\circ \text{C}$	Расшифровка
Образец вырезан перпендикулярно оптической оси			Образец вырезан параллельно оптической оси		
714	714	$\nu_4'$	713	713	$\nu_4$
772		$\nu_2' - 103$		731	} $\nu_2, \nu_2', \nu_2'' -$
781	784	$\nu_2 - 105$		744	
852		$\nu_2''$	759	758	
874	875	$\nu_2'$	777	776	
889	889	$\nu_2$	793		} $\nu_1 - 330$
936	940	$\nu_1 - 146$	808	805	
948	954	$\nu_2'' + 102$		820	$\nu_1 - 281$
979	982	$\nu_1 - 104$	830	829	
995			850	850	$\nu_2''$
1013		$\nu_2 + 106$	872	871	$\nu_2'$
1023	1025	$\nu_2'' + 161$	890	887	$\nu_2$
1045	1047	$\nu_2' + 150$		909	$\nu_1 - 177$
1068	1070	$\nu_2 + 158$	933	932	$\nu_1 - 154$
1098	1102	$\nu_2 + 181$	955	952	$\nu_2'' + 102$
	1174	$\nu_2 + 285$	979	975	$\nu_2' + 104; \nu_1 - 106$
1180	1188	$\nu_1 + 102$	1000	1007	$\nu'' + 157$
1243	1240	$\nu_1 + 154$	1015	1022	$\nu' + 151$
	1271	$\nu_1 + 185$	1048		
	1285		1069	1047—1155	В частности $\nu_2' + 182$
1320—1587	1370—1570	$\nu_3, 2\nu_4$	1131		$\nu_2 + 285; \nu_2'' + 322$
			1162	1172	$\nu_1 + 105$
			1202	1191	$\nu_2' + 362$
			1240	1233	$\nu_1 + 182$
			1270	1268	
			1325		} $\nu_3, 2\nu_4$
			1344	1376	
			1568	1554	

ного взаимодействия ионов кристалла, характер инфракрасного спектра кристалла качественно не меняется по сравнению со спектром отдельного иона.

Полученные записи спектров представлены на рис. 1 и 2. Основное колебание иона  $\nu_4(E')$  проявляется в виде довольно узкой полосы с частотой в области  $713\text{--}728 \text{ см}^{-1}$ . Область частот  $1300\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$  занята широкой и интенсивной полосой поглощения, куда попадает колебание  $\nu_3(E')$  и обертона  $2\nu_4$ . Возможно, что между этими уровнями имеет место ферми-резонанс (?). Полносимметричное колебание  $\nu_1(A_1')$  правилами отбора запрещено в ин-







В. Н. ЖАРКОВ

# О ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ВОЛНОВОДОВ (СЛОЕВ С ПОНИЖЕННОЙ СКОРОСТЬЮ) В ВЕРХНИХ ОБЛАСТЯХ ОБОЛОЧКИ НА ГЛУБИНАХ 50—200 КМ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 16 XII 1958)

Ряд сейсмологов считают, что имеются веские основания для предположения о наличии в подкорковом слое (верхние области оболочки) слоя пониженных скоростей сейсмических волн. Впервые на это обстоятельство обратил внимание Гутенберг (1) в 1948 г. Слой пониженной скорости Гутенберга отделяет области оболочки, в которых скорости сейсмических волн больше, чем в самом слое, в результате чего последний обладает свойствами волновода, называемого иногда каналом на глубине  $\sim 50 - 200$  км. В дальнейшем появились многочисленные работы (2-4), посвященные этому вопросу. На рис. 1 представлен ход скоростей для  $P$ - и  $S$ -волн по Гутенбергу. Вопрос о причинах наличия волновода на глубинах 50—200 км рассматривался в работах (1-5).

Согласно В. А. Магницкому (5), физическая природа волновода на глубине 50—200 км может быть обусловлена тремя классами явлений:

1) Температурный эффект. Увеличение температуры приводит к линейному уменьшению упругих модулей и плотности, а рост давления увеличивает упругие модули и плотность. Можно предположить, что на глубинах 50—200 км уменьшение упругих модулей вследствие роста температуры преобладает над их увеличением, происходящим из-за возрастания давления с глубиной. Однако, как показал Магницкий (5), такое предположение приводит к требованию геотермического градиента на этих глубинах порядка 10 град/км, что слишком велико.

Высказывают также предположение, что волновод Гутенберга могут вызывать:

- 2) эффект фазовых переходов.
- 3) эффект переменного состава.

На наш взгляд перечисленные объяснения встречаются с трудностями при описании следующих фактов: а) ширина волновода по глубине для поперечных  $S$ -волн (50—200 км) больше, чем для продольных  $P$ -волн (50—50 км); б)  $P$ - и  $S$ -волны «обнаруживают» волновод в различных частотных интервалах. Следовательно, необходимо предположить такую физическую картину явления, которая привела бы к зависимости эффекта от частоты типа сейсмических волн. Ниже предпринята попытка построения такой теории.

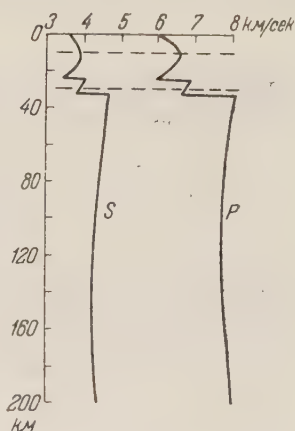


Рис. 1. Ход скоростей для  $P$ - и  $S$ -волн по Гутенбергу



Разумно считать, что оболочка имеет поликристаллическую структуру, т. е. что она состоит из хорошо отожженных зерен-кристаллитов, беспорядочным образом ориентированных относительно друг друга. При достаточно высоких температурах, конкретные значения которых зависят от частоты колебаний, границы зерен обладают способностью к вязкому скольжению относительно друг друга <sup>(6,7)</sup>, что эффективно проявляется в резком падении упругих модулей с ростом температуры (при данной частоте). Это явление теоретически было изучено Зинером <sup>(6)</sup>, а экспериментально Кэ Тинсуем <sup>(7)</sup>. Мы предположим, что этот эффект и обуславливает появление волноводов Гутенберга в верхних областях оболочки.

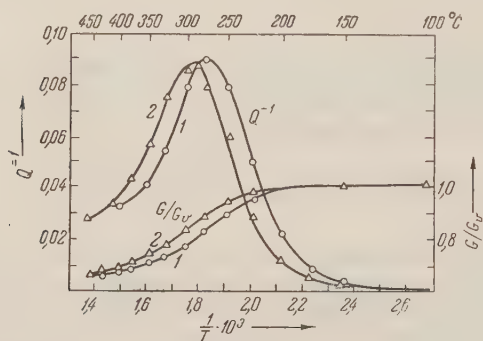


Рис. 2. Влияние частоты колебаний на зависимость внутреннего трения  $Q^{-1}$  и релаксации модуля сдвига  $G/G_U$  в алюминии от  $1/T$  (по Кэ Тинсу). Средний диаметр зерна  $l \sim 0,02$  см. Частота колебаний: 1 — 0,69 гц, 2 — 2,16 гц

шени обладают свойствами аморфных тел. Толщина граничной области имеет размер порядка нескольких атомных размеров. В результате поликристаллическое тело можно характеризовать эффективным коэффициентом вязкости  $\eta_g$ , который, так же как и коэффициент вязкости аморфного тела, экспоненциально зависит от температуры:  $\eta_g \sim \exp(H/kT)$ , где  $H$  — энергия активации для атомнодиффузионного скольжения вдоль границ зерен (порядка 1 эв),  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Высокотемпературный крип поликристаллов отличается от крипа аморфных тел лишь тем, что он беспрепятственно протекает до деформаций  $\sim 10^{-5}$ , что обусловлено накоплением встречных напряжений в угловых областях зерен. Последнее обстоятельство приводит также к тому, что величина релаксации модуля сдвига  $G/G_U$  в поликристаллах, в отличие от аморфных тел и жидкостей, конечна. В образцах однородных размеров зерен (см. рис. 2)  $G_R/G_U \sim 0,65$ , где  $G_R$  — релаксирующий модуль сдвига. При разнородных зернах можно ожидать большей величины релаксации <sup>(6)</sup>. Величина коэффициента поглощения при релаксации модуля сдвига может довольно значительно возрастать (см. рис. 2). Отметим также, что при частотах  $\nu \sim 1$  гц в поликристаллическом алюминии эффект начинает проявляться при  $200^\circ$  (см. рис. 2). Это тем более примечательно, что температура  $200^\circ$  еще далека от температуры плавления алюминия  $t_{mAl} = 660^\circ$ . Аналогично ведут себя и другие металлы и ионные кристаллы (например NaCl). Поэтому можно не сомневаться, что в подавляющем большинстве твердых тел при низких частотах  $\sim 1$  гц релаксационные явления начнут проявляться задолго до температуры плавления.

Согласно <sup>(6,7)</sup> величины  $Q^{-1}$  и  $G$  являются функциями произведения  $l\nu e^{H/kT}$ :

$$Q = Q(l\nu e^{H/kT}), \quad G = G_U \Phi(l\nu e^{H/kT}), \quad (1)$$

где  $l$  — средний размер зерна,  $\nu$  — частота. Экспериментально  $G_U$  определяется как динамический модуль сдвига монокристалла. При повышении температуры  $G_U$  медленно уменьшается по линейному закону. Зависимость



$G_U$  от давления можно получить, воспользовавшись уравнением состояния<sup>(8)</sup>. В области  $\nu$ ,  $T$  и  $p$  (давление), где проявляется релаксация, величину  $G_U$  можно считать постоянной, так как основной эффект в (1) зависит только от величины произведения  $\nu e^{H/kT}$ . Для интервалов давлений порядка несколько десятков тысяч атмосфер зависимость  $H$  от давления удобно представить в виде (9)

$$H_p = H_{p_1} \left\{ 1 + \left| \frac{\partial \ln H_{p_1}}{\partial \ln V} \right| \chi_{p_1} (p - p_1) \right\}, \quad (2)$$

где  $H_{p_1}$  и  $\chi_{p_1}$  — соответственно энергия активации и изотермическая сжимаемость при давлении  $p_1$ ;  $V$  — объем;  $\left| \frac{\partial \ln H_{p_1}}{\partial \ln V} \right|$  сравнительно медленно меняющаяся величина порядка  $3 \pm 1$  (9). Положив в (1)  $\nu e^{H/kT} = \text{const}$  и воспользовавшись (2), получим следующие важные уравнения подобия

$$\frac{k \ln(\nu/\nu_1)}{1/T_1 - 1/T} = H = \text{const} \quad (\text{переменные } \nu, T); \quad (3a)$$

$$\frac{k \ln(\nu_1/\nu)}{|\partial \ln H_{p_1} / \partial \ln V| \chi_{p_1} (p - p_1)} = H_{p_1} = \text{const} \quad (\text{переменные } \nu, p); \quad (3б)$$

$$\frac{T - T_1}{T_1} = \left| \frac{\partial \ln H_{p_1}}{\partial \ln V} \right| \chi_{p_1} (p - p_1) \quad (\text{переменные } T, p), \quad (3в)$$

где индекс 1 отмечает заданную точку.

И, наконец, хорошее, качественно правильное описание релаксации по границам зерен может быть получено, если приближенно рассматривать поликристалл как стандартное линейное твердое тело. Тогда (6)

$$Q^{-1} = \text{tg } \delta = \frac{G_U - G_R}{(G_U G_R)^{1/2}} \frac{\omega \bar{\tau}}{1 + (\omega \bar{\tau})^2}, \quad G = G_U - \frac{G_U - G_R}{1 + (\omega \bar{\tau})^2}, \quad \bar{\tau} = \bar{\tau}_0 e^{H/kT}, \quad (4)$$

где  $\bar{\tau}$  — некоторое среднее время релаксации;  $\delta$  — угол запаздывания деформации относительно напряжения. Картина, получаемая с помощью (4), отличается от наблюдений на опыте (рис. 2) лишь тем, что экспериментальные пик поглощения  $Q^{-1}$  и ширина области изменения  $G/G_U$  несколько шире, чем это следует из (4).

Скорости продольных сейсмических волн  $v_l$  и поперечных  $v_s$  равны

$$v_l^2 = \frac{K + 4/3 G}{\rho}, \quad v_s^2 = \frac{G}{\rho}, \quad (5)$$

где  $K$  — объемный модуль несжимаемости,  $\rho$  — плотность.

Рассмотрим некоторые следствия из уравнений (1) — (5). В (5)  $K$  — неэлаксирующая величина, а  $G$  — релаксирующая и подчиняется (1) — (4). Следовательно, при данной частоте эффект уменьшения  $v_s$  при наблюдении проявится раньше, чем эффект уменьшения  $v_l$ . Последнее позволяет качественно объяснить, почему нижняя граница волновода в оболочке для  $S$ -волн ниже, чем для  $P$ -волн. Согласно нашему объяснению, можно ожидать, что и верхняя граница волновода для  $S$ -волн может оказаться лежащей выше, чем для  $P$ -волн, т. е. волновод для  $S$ -волн шире волновода для  $P$ -волн с обеих сторон. Далее, ширина волновода, профиль скоростей в нем и величины поглощения  $P$ - и  $S$ -волн зависят от частоты. Согласно (1) — (4), чем выше частоты, тем уже волновод по глубине.

Наконец, теория дает возможность восстановить приближенный ход температуры в волноводе по температуре в начальной точке на глубине 0 км. Для этого воспользуемся соотношением (3в). Это означает, что мы полагаем динамический модуль  $G$  на протяжении волновода, т. е. в интервале

глубин 50 — 200 км, постоянным. Сжимаемость верхних областей оболоч-  
ки для глубин  $h \geq 50$  км <sup>(9)</sup>.

$$\chi \simeq 0,855 \cdot 10^{-6} [1 - 2,6 \cdot 10^{-6} (p_h - 1,46 \cdot 10^4)].$$

Положим также в (3в)  $|\partial \ln H_{p_i} / \partial \ln V| \sim 3$ , тогда для температуры и темпера-  
турного градиента получаются формулы:

$$T_h = T_{50} \{1 + 2,56 \cdot 10^{-6} (p_h - 1,46 \cdot 10^4)\},$$

$$50 \text{ км} \leq h \leq 200 \text{ км}, \quad 1,46 \text{ атм} \leq p \cdot 10^{-4} \leq 6,5 \text{ атм}. \quad (6a)$$

$$\frac{T_h - T_{50}}{\Delta h} = 0,86 \left( \frac{T_{50}}{10^3} \right) \frac{\text{град} \cdot \text{абс}}{\text{км}}, \quad 50 \text{ км} \leq h \leq 200 \text{ км}. \quad (6b)$$

Если учесть, что  $\left| \frac{\partial \ln H_{p_{50}}}{\partial \ln V} \right| \sim 3 \pm 1$ , то численный коэффициент  
в (6б) следует записать в виде  $0,86 \pm 0,29$ . Согласно (6) температурный гра-  
диент на глубинах 50 — 200 км порядка  $1 + 1,5$  град/км. Это примерно  
в 2—3 раза больше адиабатического градиента на глубинах 600 — 800 км,  
равного  $\sim 0,5$  град/км. Выражение (6) для температурного градиента дает  
усредненное значение этой величины. На самом деле,  $dT_h/dh$  в верхних обла-  
стях волновода несколько больше этого среднего значения, а в нижних  
областях меньше.

Автор пользуется случаем выразить искреннюю благодарность Б. И. Да-  
выдову, В. И. Кейлис-Бороку, В. А. Магницкому и М. С. Молоденскому за  
обсуждение работы.

Институт физики Земли  
им. О. Ю. Шмидта

Поступило  
2 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Gutenberg, Bull. Seism. Soc. Am., **38**, 121 (1948). <sup>2</sup> В. Gutenberg,  
Bull. Seism. Soc. Am., **43**, 223 (1953); Bull. Geol. Soc. Am., **65**, 337 (1954); Geol. Soc. Am.,  
Spec. Pap., **62**, 19 (1955). <sup>3</sup> М. Bath, Ann. di Geofis., **9**, 4 (1956). <sup>4</sup> М. Bath,  
Trans. Am. Geophys. Union, **38**, № 4 (1957). <sup>5</sup> В. А. Магницкий, Бюлл.  
МОИП, отд. геол., **33**, № 4, 15 (1958). <sup>6</sup> С. Zener, Elasticity and Anelasticity of Me-  
tals, Chicago, 1948. <sup>7</sup> К ê T i n g - s u i, Phys. Rev., **71**, 533 (1947); **72**, 41 (1947).  
<sup>8</sup> Б. И. Д а в ы д о в, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 12 (1956). <sup>9</sup> В. Н. Ж а р к о в,  
Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 4 (1958).

С. В. ПШЕНАЙ-СЕВЕРИН

## О СБЛИЖЕНИИ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ЗВУКОВОМ ПОЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СИЛ ОСЕЕНА

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 27 X 1958)

При исследовании механизма акустической коагуляции аэрозолей гидродинамические силы обычно рассматриваются как одна из главных причин сближения аэрозольных частиц в звуковом поле. Эффект гидродинамических сил зависит от скорости обтекания  $V$  частиц воздушной средой. Если скорость среды меняется по закону  $U = U_0 \sin \omega t$  ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  — частота звука), то скорость установившегося движения отдельной частицы равна  $v = U_0 n \sin(\omega t - \varphi)$ , а скорость обтекания  $V = U - v$  будет

$$V = U_0 m \cos(\omega t - \varphi), \quad (1)$$

где  $m = \sin \varphi = \frac{\Omega}{(1 + \Omega^2)^{1/2}}$ ;  $n = \cos \varphi = \frac{1}{(1 + \Omega^2)^{1/2}}$ ;  $\Omega = \omega \tau$ ;  $\tau = \frac{2}{9} \frac{\delta}{\eta} R^2$  — время релаксации;  $R$  — радиус частицы ( $\delta$  — плотность вещества частицы,  $\eta$  — коэффициент вязкости среды).

Гидродинамические силы были исследованы Кирхгофом <sup>(1)</sup>, Кенигом <sup>(2)</sup>, Бьеркнесом <sup>(3)</sup> для условий обтекания двух сферических частиц идеальной жидкостью. Если  $\psi_{12} = \pi/2$  (рис. 1), то на каждую из двух одинаковых частиц действует сила притяжения  $F \sim \rho R^6 V^2 / r_{12}^4$ , где  $\rho$  — плотность среды. Вопрос о необходимости учета влияния гидродинамических сил на процесс акустической коагуляции был поставлен Андраде <sup>(4)</sup>. В практически интересных случаях концентрация аэрозолей бывает относительно малой, а следовательно, среднее расстояние между частицами  $\bar{r}_{12}$  большим. Так как рассматриваемые силы быстро убывают с расстоянием (как  $1/r_{12}^4$ ), то действием этих сил не удастся удовлетворительно объяснить процесс акустической коагуляции аэрозолей <sup>(5)</sup> и, в частности, естественных туманов <sup>(6)</sup>, для которых  $R \sim 3 - 15 \mu$ . Однако вопрос о роли гидродинамического взаимодействия в этом процессе нельзя считать до конца выясненным по следующим соображениям. В упомянутых работах учитывались лишь инерционные силы в идеальной жидкости, а между тем, в случае малых аэрозольных частиц соответствующие числа Рейнольдса невелики ( $Re \sim 1 - 10$ ). Поэтому кроме инерционных сил, действующих на элемент среды, надо учитывать и силы вязкости.

Силы вязкости, наряду с силами инерции, можно учесть на основе гидродинамического уравнения Осеена. При движении отдельной сферической частицы в неподвижной вязкой жидкости в случае осеевского режима обтекания на далеких расстояниях  $r$  от центра шара течения впереди шара и в узкой области позади шара по своему характеру будут радиальны и направлены так же, как движение шара (см. <sup>(7)</sup>, стр. 250). При этом величина скорости движения среды позади шара убывает как  $1/r$ , а впереди шара как  $1/r^2$ . В случае двух сравнительно близко расположенных частиц каждая из них будет возмущать поле обтекания другой. Если линия центров



совпадает с направлением обтекающего потока воздуха (или мало отходит от этого направления), то в результате взаимодействия двух частиц должно уменьшаться сопротивление для каждой из них; вследствие же различия в величине скорости движения среды впереди и позади каждой частицы уменьшение сопротивления будет менее значительным для «головной» частицы, чем для «хвостовой». Эта разница в уменьшении сопротивления эквивалентна действию некоторой силы притяжения между рассматриваемыми частицами. Впервые гидродинамические силы такого типа рассмотрел Осеен <sup>(8, 9)</sup>.

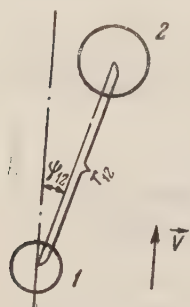


Рис. 1. Схема расположения взаимодействующих частиц.  $\psi_{12}$  — угол между направлением обтекающего потока и линией центров частиц;  $r_{12}$  — расстояние между центрами частиц

Так как гидродинамическое уравнение Осеена линейно, то при рассмотрении взаимодействия частиц можно исходить из предположения о суперпозиции полей обтекания частиц и оценить приближенно величину силы сопротивления, действующей на каждую из частиц, по формуле

$$D_i^* = 6\pi\eta R_i (V_i - u_k) S(Re_i),$$

где  $V_i = U - v_i$  — невозмущенная скорость обтекания,  $u_k$  — возмущение скорости обтекания  $i$ -й частицы, вычисленное по полю обтекания  $k$ -й частицы в точке расположения центра  $i$ -й частицы ( $i = 1, 2; k = 2, 1$ ). В данной работе поправочный множитель  $S$  принимается равным единице. Если «головной» является частица с индексом 1, то в первом приближении при  $R_1 = R_2 = R$ ,  $\psi_{12} = 0$  и  $\varepsilon = R/r_{12} \ll 1$  для  $u_1$  и  $u_2$  можно принять выражения

$$u_1 = \frac{3}{2} \varepsilon V_1, \quad u_2 = \frac{3\varepsilon^2}{Re} V_2. \quad (2)$$

В случае  $\varepsilon \ll 1$  величина  $u_2$  пренебрежимо мала по сравнению с  $u_1$  и можно положить  $u_2 = 0$ ; при этом мы приходим к схеме одностороннего гидродинамического воздействия «головной» частицы на «хвостовую», когда расчет относительного движения частиц в звуковом поле значительно упрощается. Разность сил сопротивления  $\Delta = D_1 - D_2$  определяется возмущением  $u_1$ , величина которого убывает с расстоянием обратно пропорционально только первой степени  $r_{12}$ , а не четвертой, как величина сил при потенциальном обтекании. Поэтому можно ожидать, что и влияние взаимодействия частиц на их относительное движение будет гораздо больше при осееновском режиме обтекания, чем при потенциальном.

Приведенные выше формулы применимы, строго говоря, лишь при стационарном обтекании частиц средой. В звуковом поле скорость обтекания частиц меняется по величине и направлению. Однако при невысокой частоте звука допустимо, по-видимому, предположение о квазистационарности процессов, происходящих при обтекании частиц радиуса  $\sim 1 - 10 \mu$  воздухом <sup>(10)</sup>. Так как при осееновском режиме обтекания сила сопротивления всегда больше для первой частицы, чем для второй, то в звуковом поле сближение частиц должно происходить как при одном направлении обтекания, так и при изменении этого направления на противоположное. Однако важно учесть, что различие в величине скорости среды впереди и позади шара, а следовательно, и различие в величине сил сопротивления для «головной» и «хвостовой» частиц, выступает лишь при достаточно больших  $Re$ ; это различие сглаживается при  $Re \rightarrow 0$ . Поэтому предположим, что в звуковом поле  $\Delta \neq 0$  лишь при тех значениях скорости обтекания (1), при которых соответствующие  $Re$  больше некоторого



$Re_{кр}$  (например,  $Re_{кр} = 1$ ). Пусть  $t_1$  и  $t_2$  — моменты времени, в промежутке между которыми  $|V| \geq V_{кр}$ . Вычислим в случае  $\psi_{12} = 0$  элементарное смещение  $s_{12}$  одинаковых частиц относительно друг друга за промежуток времени  $(t_1, t_2)$ . Величина  $s_{12}$  будет характеризовать результат взаимодействия частиц за полупериод звуковых колебаний  $T/2$ . Будем предполагать, что до момента времени  $t_1$  скорость обтекания для обеих частиц меняется по закону (1), при  $t_1 \leq t \leq t_2$  скорость обтекания  $V_1$  частицы с индексом 1 (которая является «головной») продолжает изменяться по формуле (1), а скорость обтекания второй частицы выражается в виде  $\tilde{V}_2 = [(U - v_2) - \frac{3}{2}\varepsilon V_1]$ . Уравнения движения частиц имеют вид  $\tau \frac{dv_1}{dt} = V_1$ ,  $\tau \frac{dv_2}{dt} = \tilde{V}_2$ . Величину  $\varepsilon$  считаем неизменной за время  $\sim T/2$ .

Введем в рассмотрение величину  $v_{12} = v_1 - v_2$  и перейдем к безразмерным переменным  $\theta = t/\tau$  и  $\xi_{12} = v_{12}/U_0$ ; тогда  $\xi_{12}$  определяется из уравнения  $\frac{d\xi_{12}}{d\theta} + \xi_{12} = 1,5\varepsilon m \cos(\Omega\theta - \varphi)$  с учетом начального условия  $\xi_{12}(\theta_1) = 0$ . Так как  $\frac{d}{d\theta} \left( \frac{s_{12}}{U_0\tau} \right) = \xi_{12}$ , то интегрирование выражения для  $\xi_{12}$  при условии  $s_{12}(\theta_1) = 0$  позволяет получить смещение  $s_{12}$  за промежуток времени  $(t_1, t_2)$  в виде

$$\frac{s_{12}}{X_0} = -1,5\varepsilon mn \{ [2mn \cos \Omega\theta_2 - (n^2 - m^2) \sin \Omega\theta_2] - \frac{m}{n} [2mn \sin \Omega\theta_1 + (n^2 - m^2) \cos \Omega\theta_1] e^{-(\theta_2 - \theta_1)} + (\sin \Omega\theta_1 - \frac{m}{n} \cos \Omega\theta_1) \}, \quad (3)$$

где  $X_0 = U_0/\omega$ .

На рис. 2 приведены результаты вычислений  $s_{12}$  для капелек воды разного радиуса на основе (3). Величина  $\varepsilon$  принималась постоянной и равной  $1 \cdot 10^{-2}$ ; это означает, что каждый раз рассматривались капельки, удаленные друг от друга на расстояние  $r_{12} = 100 R$ , равное примерно  $r_{12}$  при вссовой концентрации капелек  $1 \text{ г/м}^3$ . Смещения  $s_{12}$  отнесены к радиусу частиц  $R$ . Для получения сравнимых между собой величин при разных звуковых частотах  $\nu = \nu \cdot 10^2 \text{ гц}$  ( $\nu$  — целое число) значения  $s_{12}/R$  умножены на соответствующие числа  $\nu$ . Особенностью представленных кривых является наличие максимума, а также сжатие кривых по оси значений  $R$  и сдвиг максимума в сторону меньших  $R$  при увеличении частоты звука (при увеличении  $\nu$ ). При данной интенсивности звука (при данной величине  $U_0$ ) величина максимума растет с увеличением  $f$  лишь до некоторого предела, а затем начинает убывать. Для данного  $R$  существует оптимальное значение частоты звука, при котором имеет место максимальная скорость сближения капелек. Осееновские силы эффективны для капелек в интервале размеров  $1,5\text{—}15 \mu$ . При  $R \sim 5\text{—}15 \mu$  наиболее благоприятны звуковые частоты порядка нескольких сот герц, а при  $R < 5 \mu$  частоты в несколько килогерц.

Рассчитанное время  $t_{12}$  сближения двух частиц с расстояния, равного преднему расстоянию между частицами, до соприкосновения, является

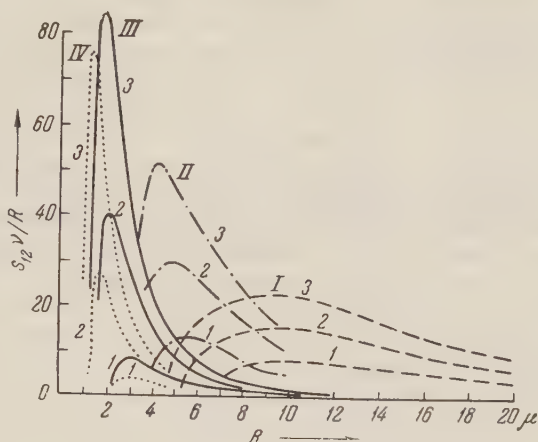


Рис. 2. Сближение капелек разного радиуса в зависимости от звуковой частоты  $f = \nu \cdot 10^2 \text{ сек.}^{-1}$  и интенсивности звука (амплитуды скорости  $U_0$ ). Группа кривых I соответствует  $\nu = 1$ ; II —  $\nu = 5$ ; III —  $\nu = 50$ ; IV —  $\nu = 150$ . Кривые 1 рассчитаны при  $U_0 = 400 \text{ см/сек}$ ; 2 — при  $U_0 = 700 \text{ см/сек}$ ; 3 — при  $U_0 = 1000 \text{ см/сек}$ .

характерным временем процесса коагуляции, которое можно сравнивать с наблюдаемым экспериментально временем  $t_0$  убывания счетной концентрации частиц вдвое <sup>(6)</sup>. Наблюдаемое время  $t_0$  для естественных туманов порядка нескольких минут <sup>(6)</sup>. Если же исходить из приведенных на рис. 2 значений  $s_{12}/R$ , то время  $t_{12}$  оказывается много меньше 1 сек. в достаточно широком интервале размеров при каждом из рассмотренных значений частоты \*.

Таким образом, гидродинамические силы Осеена являются, по-видимому, важным фактором укрупнения капель радиусом 1,5—15  $\mu$  в звуковом поле сравнительно невысокой частоты, наряду с процессом ортокинетики коагуляции. Приведенные выше оценки следует рассматривать как максимальные, которые требуют дальнейшего уточнения и обоснования. Необходимо более детально исследовать условия квазистационарности процессов обтекания частиц, взаимодействие частиц при небольших скоростях обтекания и на малых расстояниях, а также сравнить эффект гидродинамических сил с эффектом ортокинетики коагуляции. Вероятнее всего ход процесса определяется совместным действием упомянутых двух факторов.

Автор выражает глубокую благодарность Л. М. Левину за обсуждение результатов работы и советы.

Институт прикладной геофизики  
Академии наук СССР

Поступило  
24 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Kirchhoff, *Mechanik*, Leipzig, 1883. <sup>2</sup> W. König, *Ann. Phys. u. Chem.*, **42**, № 4, 549 (1891). <sup>3</sup> V. Bjerkness, *Vorlesungen über hydrodynamische Fernkräfte*, Leipzig, 1900—1902. <sup>4</sup> E. N. da C. Andrade, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 1111 (1936). <sup>5</sup> O. Brandt, H. Freund, E. Hiedeman, *Koll. Zs.*, **77**, № 1, 103 (1936). <sup>6</sup> D. Sinclair, *Handbook on Aerosols*, Washington, 1950. <sup>7</sup> Н. С. Слезкин *Динамика вязкой несжимаемой жидкости*, М., 1955. <sup>8</sup> С. W. Oseen, *Ark. mat., astr. och fysik*, **7**, № 33 (1912). <sup>9</sup> С. W. Oseen, *Hydrodynamik*, Leipzig, 1927. <sup>10</sup> С. М. Рытов, В. В. Владимирский, М. Д. Галанин, *ЖЭТФ*, **8**, 614 (1938).

---

\* Так как значения  $s_{12}$  вычислены на основе приближенных формул, которые не применимы на малых расстояниях, то, строго говоря, по этим данным можно заключить о сближении капель с больших расстояний  $r_{12} \sim 100 R$  до расстояний  $s_{12} 10 R$ , но не до самого соприкосновения капель.

А. И. ФЕЛЬЗЕНБАУМ

ОБОБЩЕНИЕ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ УСТАНОВИВШИХСЯ  
МОРСКИХ ТЕЧЕНИЙ НА СЛУЧАЙ ПЕРЕМЕННОГО КОЭФФИЦИЕНТА  
ВЕРТИКАЛЬНОГО ОБМЕНА

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 13 XI 1958)

Ранее, в развитие классической теории Экмана, нами было получено принципиальное решение задачи об определении установившихся течений, обусловленных неравномерным ветром в замкнутом море с произвольным рельефом дна <sup>(1,2)</sup>. Обобщим развиваемую теорию на случай, когда коэффициент вертикального обмена меняется в горизонтальных направлениях в зависимости от скорости ветра, глубины моря и параметра Кориолиса \*.

Основные соотношения теории <sup>(1, 2)</sup> запишем в виде

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( f_6 \frac{\Omega}{H} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( f_6 \frac{\Omega}{H} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( f_5 \frac{\Omega}{H} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( f_5 \frac{\Omega}{H} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \\ = \frac{1}{\rho} \operatorname{rot}_z \left( f_7 \frac{T}{H} \right) + \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \left( f_8 \frac{T}{H} \right); \quad (1)$$

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{1}{g\rho H} (-f_7 T_x + f_8 T_y) + \frac{\Omega}{gH} \left( -f_5 \frac{\partial \psi}{\partial x} - f_6 \frac{\partial \psi}{\partial y} \right), \\ \frac{d\xi}{dy} = \frac{1}{g\rho H} (-f_8 T_x - f_7 T_y) + \frac{\Omega}{gH} \left( f_6 \frac{\partial \psi}{\partial x} - f_5 \frac{\partial \psi}{\partial y} \right); \quad (2)$$

$$u = \frac{1}{\Omega\rho H} (F_1 T_x + F_2 T_y) + \frac{g}{\Omega} \left( F_3 \frac{\partial \xi}{\partial x} + F_4 \frac{\partial \xi}{\partial y} \right), \\ v = \frac{1}{\Omega\rho H} (-F_2 T_x + F_1 T_y) + \frac{g}{\Omega} \left( F_4 \frac{\partial \xi}{\partial x} + F_3 \frac{\partial \xi}{\partial y} \right), \quad (3)$$

где введены следующие обозначения:

$$f_1 = 1 - 2r \operatorname{ch} aH \cos aH, \quad f_2 = 2r \operatorname{sh} aH \sin aH, \\ f_3 = 1 - \frac{r}{2aH} (\operatorname{sh} 2aH + \sin 2aH), \quad f_4 = \frac{r}{2aH} (\operatorname{sh} 2aH - \sin 2aH), \\ f_5 = \frac{f_3}{f_3^2 + f_4^2}, \quad f_6 = \frac{f_4}{f_3^2 + f_4^2}, \quad f_7 = f_1 f_5 + f_2 f_6, \quad f_8 = f_2 f_5 - f_1 f_6, \\ f_9 = 2raH (\operatorname{ch} aH \cos aH + \operatorname{sh} aH \sin aH), \\ f_{10} = 2raH (\operatorname{ch} aH \cos aH - \operatorname{sh} aH \sin aH),$$

$$F_1 = f_9 \operatorname{ch} \eta \sin \eta + f_{10} \operatorname{sh} \eta \cos \eta, \quad F_2 = f_9 \operatorname{sh} \eta \cos \eta - f_{10} \operatorname{ch} \eta \sin \eta,$$

$$F_3 = r (\operatorname{sh} \theta \sin \eta + \operatorname{sh} \eta \sin \theta), \quad F_4 = 1 - r (\operatorname{ch} \theta \cos \eta + \operatorname{ch} \eta \cos \theta),$$

\* Ранее это было сделано без учета силы Кориолиса, т. е. только для случая мелкого моря <sup>(3)</sup>.

$$r = \frac{1}{\operatorname{ch} 2aH + \cos 2aH}; \quad \theta = aH \left(1 + \frac{z}{H}\right); \quad \eta = aH \left(1 - \frac{z}{H}\right).$$

Безразмерные функции  $f_1, \dots, f_{10}$  и  $F_1, \dots, F_4$  зависят от аргумента

$$aH = H \sqrt{\frac{\Omega}{2A_k}}, \quad (4)$$

в котором  $\Omega$  — параметр Кориолиса и  $A_k$  — кинематический коэффициент

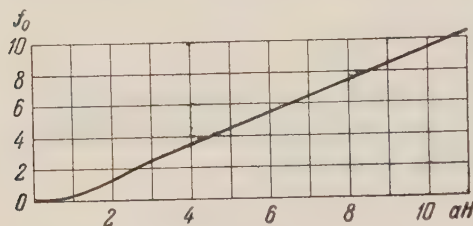


Рис. 1

вертикального обмена\*. Для косвенного определения последнего, так же как для мелкого моря<sup>(2,3)</sup>, рассмотрим задачу об определении установившегося течения, возбуждаемого равномерным ветром в замкнутом море постоянной глубины. В этом случае при ветре, направленном вдоль одной из координатных осей ( $T_x = T$ ,  $T_y = 0$ ), из формул (30) и (91) работы<sup>(2)</sup> можно получить следующее выраже-

ние для модуля скорости поверхностного течения

$$\sqrt{u_0^2 + v_0^2} = \frac{T}{\rho a A V^2} \sqrt{s}, \quad (5)$$

где

$$s = [(aH)^2 (\operatorname{ch} 2aH - \cos 2aH) + 4aH (\operatorname{sh} aH \cos aH - \operatorname{ch} aH \sin aH) - 2aH (\operatorname{sh} 2aH - \sin 2aH) - 8 \operatorname{ch} aH \cos aH + 2 (\operatorname{ch} 2aH + \cos 2aH) + 4] \times \\ \times [(aH)^2 (\operatorname{ch} 2aH + \cos 2aH) - aH (\sin 2aH + \operatorname{sh} 2aH) + \\ + \frac{1}{2} (\operatorname{ch} 2aH - \cos 2aH)]^{-1}. \quad (6)$$

Тангенциальное напряжение ветра  $T$  связано со скоростью ветра  $W$  квадратичной зависимостью  $T = \gamma W^2$ <sup>(3)</sup>. Подставляя последнее выражение в (5) и учитывая (4), получим

$$A = \frac{\gamma^2 W^2}{\Omega \rho^2 k^2} s, \quad (7)$$

где  $k$  — отношение скорости поверхностного течения в замкнутом море постоянной глубины к скорости равномерного ветра, вызывающего это течение\*\*.

Практически нас интересует не коэффициент обмена  $A$ , а связанная с ним величина  $aH$ . Подставляя (7) в (4), получим

$$aH = \frac{\Omega \rho k}{V^2 \gamma} \frac{1}{V_s} \frac{H}{W}, \quad (8)$$

откуда

$$f_0 = \frac{\Omega \rho k}{V^2 \gamma} \frac{H}{W}, \quad (9)$$

где

$$f_0 = aH \sqrt{s}. \quad (10)$$

\* Функции  $F_1, \dots, F_4$ , кроме того, зависят от  $z/H$ . На поверхности моря ( $z=0$ ) эта зависимость отпадает, и мы имеем:  $F_{1,0} = f_9 \operatorname{ch} aH \sin aH + f_{10} \operatorname{sh} aH \cos aH$ ,  $F_{2,0} = f_9 \operatorname{sh} aH \cos aH - f_{10} \operatorname{ch} aH \sin aH$ ,  $F_{3,0} = f_2$ ,  $F_{4,0} = f_1$ .

\*\* В предельных случаях глубокого моря ( $aH \rightarrow \infty$ ) и мелкого моря ( $aH \rightarrow 0$ ) из (7) можно получить, соответственно,

$$A_r = \frac{\gamma^2 W^2}{\rho^2 k^2 \Omega}, \quad A_m = \frac{\gamma}{4k\rho} WH \quad (3).$$



Коэффициенты  $f_1, \dots, f_{10}$  и  $F_1, \dots, F_4$  зависят от величины  $aH$  или от связанной с ней величины  $f_0$ , вычисляемой по формулам (6) и (10). График зависимости  $f_0$  от  $aH$  приведен на рис. 1. На рис. 2 приведены некоторые из графиков зависимостей функций  $f_1, \dots, f_{10}$  от  $f_0$ . Для практических вычислений составляются подробные таблицы или графики. Сначала в узловых точках сеточной области определяются значения  $H/W$ , затем по формуле (9) вычисляют значения  $f_0^*$ , после чего по таблицам или гра-

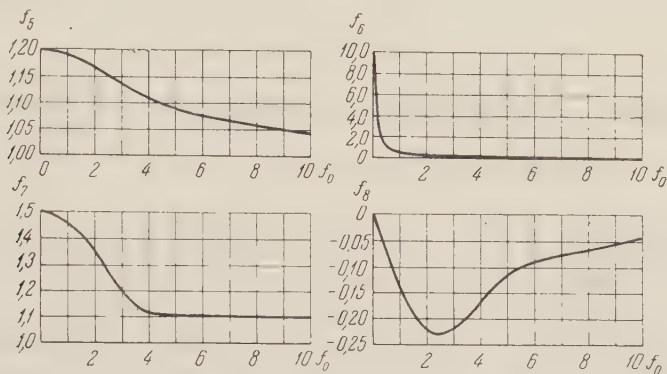


Рис. 2

фикам определяют коэффициенты  $f_1, \dots, f_{10}$  и  $F_1, \dots, F_4$ . Интегрируя уравнение (1) по методу сеток «вручную» или на электронной машине, определяют значения функции  $\psi$ , после чего формулы (2) и (3) дают окончательное решение задачи.

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
12 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. И. Фельзенбаум, ДАН, **109**, № 2 (1956). <sup>2</sup> А. И. Фельзенбаум, Тр. Инст. океанологии АН СССР, **19** (1956). <sup>3</sup> А. И. Фельзенбаум, Тр. Гос. океаногр. инст., **19** (1955). <sup>4</sup> А. И. Фельзенбаум, ДАН, **113**, № 1 (1957).

\* В случае мелкого моря коэффициент  $k$  постоянен (не зависит от  $H$  и  $W$ ). Из сравнения выражений для  $A_T$  с формулой (3) работы (2) видно, что в случае глубокого моря этот коэффициент также постоянен (не зависит от  $H$ ,  $W$  и  $\Omega$ ). Это дает нам основание считать коэффициент постоянным и в общем случае. При практических вычислениях можно принять  $k$  равным среднему статистическому значению наблюдаемых в море ветровых коэффициентов (0,015).

М. Д. ХАСКИНД

# ПРОМЕРЗАНИЕ ГРУНТА ПОД ИЗОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 9 XII 1958)

Рассматривается обобщенная задача о промерзании грунта при наличии изоляционного слоя на его поверхности. Такая постановка соответствует промерзанию грунта под изоляцией достаточно широкого холодильника. Учет изоляционного слоя производится на основе введенного здесь нестационарного коэффициента теплопередачи. При отсутствии изоляции и неограниченной теплоотдачи свободной поверхности грунта из данной постановки вытекает обычная формулировка задачи Стефана (<sup>1-10</sup>).

Построение общего решения осуществляется при помощи полных систем ортогональных функций, подобно случаю с обычной формулировкой задачи Стефана (<sup>10</sup>). Для верхней оценки глубины промерзания применяется гипотеза стационарности (<sup>1, 2, 9</sup>). Полученная оценка показывает, что изоляционный слой резко замедляет процесс промерзания грунта.

Пусть функции  $\theta_s(y, t)$  ( $s = 0, 1, 2$ ) определяют распределения температур в изоляционном слое толщины  $\delta$ , в замороженном грунте и в талом грунте; тогда, считая все три среды однородными, имеем уравнения теплопроводности

$$\frac{\partial^2 \theta_s}{\partial y^2} = \frac{1}{a_s} \frac{\partial \theta_s}{\partial t} \quad (\theta_s = \theta_s - \theta^*; s = 0, 1, 2). \quad (1)$$

Здесь  $\theta^*$  — температура ледообразования в грунте;  $a_0 = a_u$ ,  $a_1$  и  $a_2$  — коэффициенты температуропроводности изоляции, замороженного грунта и талого грунта, причем  $\theta_0$  определяется в полосе  $-\delta < y < 0$ , а  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — в интервалах  $0 < y < \eta(t)$  и  $\eta(t) < y < H$ , где  $y = \eta(t)$  — граница промерзания,  $H$  — глубина залегания грунтовых вод.

Функция  $\theta_0$  удовлетворяет граничным условиям

$$\begin{aligned} \lambda_u \frac{\partial \theta_0}{\partial y} &= \alpha_c (\theta_0 - \theta_c) \quad \text{при } y = -\delta \quad (\theta_c = \theta_c - \theta^*); \\ \lambda_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial y} &= \lambda_u \frac{\partial \theta_0}{\partial y}, \quad \theta_1 = \theta_0 \quad \text{при } y = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\theta_c(t)$  — температура окружающего воздуха над свободной поверхностью;  $\alpha_c$  — коэффициент теплоотдачи этой поверхности;  $\lambda_u$ ,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — коэффициенты теплопроводности изоляции, первой фазы и второй фазы.

Для исключения функции  $\theta_0(y, t)$  воспользуемся симметричным решением уравнения теплопроводности для этой функции

$$\theta_0(y, t) = C_1 + C_2 \Phi\left(\frac{-y}{2\sqrt{a_u t}}\right), \quad \Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\tau^2} d\tau, \quad (3)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — постоянные интегрирования. При помощи соотношений (2) и

3) получаем условие

$$\lambda_1 \frac{\partial \vartheta_1}{\partial y} = k_i(t)(\vartheta_1 - \vartheta_c) \text{ при } y = 0; \quad (4)$$

$$\frac{1}{k_i(t)} = \frac{1}{\alpha_c} e^{-z^2} + \frac{\delta}{\lambda_u} \frac{\sqrt{\pi}}{2z} \Phi(z) \quad \left(z = \frac{\delta}{2\sqrt{\alpha_u t}}\right),$$

где  $k_i(t)$  — нестационарный коэффициент теплопередачи. Наряду с (4) имеем еще условия

$$\vartheta_1(\eta, t) = \vartheta_2(\eta, t) = 0; \quad \vartheta_2(H, t) = f_2(t); \quad (5)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial \vartheta_1}{\partial y} - \lambda_2 \frac{\partial \vartheta_2}{\partial y} = \sigma \frac{d\eta}{dt} \text{ при } y = \eta(t); \quad (6)$$

$$\vartheta_1(y, 0) = \varphi_1(y) \text{ при } 0 < y < y_0;$$

$$\vartheta_2(y, 0) = \varphi_2(y) \text{ при } y_0 < y < H \quad (y_0 \neq 0). \quad (7)$$

Здесь функции  $\varphi_1(y)$  и  $\varphi_2(y)$  определяют начальное распределение температур в обеих фазах;  $f_2(t)$  — температура грунтовых вод;  $\sigma$  — теплота перехода единицы объема первой фазы.

Отметим предельные значения нестационарного коэффициента теплопередачи. Из выражения (4) следует, что  $\lim_{\alpha_u \rightarrow \infty} k_i^{-1} = k^{-1} = \alpha_c^{-1} + \delta/\lambda_u$  при  $\alpha_u \rightarrow \infty$ , где  $k$  — стационарное значение коэффициента теплопередачи. Далее, легко видеть, что  $k_i(t) = \alpha_c$  при  $\delta = 0$ . Поэтому при  $\alpha_c \rightarrow \infty$  и  $\delta = 0$  условия (4) — (7) дают обычную формулировку задачи Стефана.

Для упрощения граничных условий положим

$$\vartheta_1(y, t) = u_1(y, t) + \frac{\eta - y}{\eta} f_1(t); \quad f_1(t) = \frac{k_i \eta}{\lambda_1 + k_i \eta} \vartheta_c;$$

$$\vartheta_2(y, t) = u_2(y, t) + \frac{y - \eta}{H - \eta} f_2(t), \quad (8)$$

где на основании (4) — (6), (1) и (8) функции  $u_1$  и  $u_2$  удовлетворяют уравнениям и граничным условиям

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = a_1 \frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} = \frac{\eta - y}{\eta} f_1'(t) - \frac{y}{\eta} \eta' f_1(t) \quad \text{при } 0 < y < \eta(t); \quad (9)$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = a_2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial y^2} - \frac{y - \eta}{H - \eta} f_2'(t) - \frac{y - H}{(H - \eta)^2} \eta' f_2(t) \quad \text{при } \eta(t) < y < H; \quad (10)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial u_1}{\partial y} = k_i(t) u_1 \quad \text{при } y = 0; \quad u_1(\eta, t) = 0; \quad (11)$$

$$u_2(\eta, t) = u_2(H, t) = 0;$$

$$\sigma \frac{d\eta}{dt} = \lambda_1 \left( \frac{\partial u_1}{\partial y} - \frac{1}{\eta} f_1(t) \right) - \lambda_2 \left( \frac{\partial u_2}{\partial y} + \frac{1}{H - \eta} f_2(t) \right) \quad \text{при } y = \eta, \quad (12)$$

а также начальным условиям, вытекающим из (7).

Общее решение для функций  $u_1$  и  $u_2$  представим в виде разложений в ряды по полным системам ортогональных функций, удовлетворяющих условиям (11) и первым двум условиям (12):

$$u_1(y, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(t) \alpha_n \sin q_n(\eta - y); \quad u_2(y, t) = \frac{2}{H - \eta} \sum_{n=1}^{\infty} B_n(t) \sin \frac{\pi n(y - \eta)}{H - \eta} \quad (13)$$

$$\left( \alpha_n = \frac{2(\mu^2 + q_n^2)}{\mu + \mu^2 \eta + q_n^2 \eta}, \quad \mu = \frac{k_i(t)}{\lambda_1} \right),$$

$q_n(t)$  — корни трансцендентного уравнения  $\operatorname{tg} q_n \eta = -q_n/\mu$  ( $\pi(n-1/2) < q_n \eta < \pi n$ ,  $n = 1, 2, \dots$ ). Подставляя разложения (13) в уравнения (9) и (10) и произведя соответствующие разложения по рассматриваемым ортогональным функциям в интервалах  $0 < y < \eta$  и  $\eta < y < H$ , получим две бесконечные системы обыкновенных дифференциальных уравнений для коэффициентов  $A_n(t)$  и  $B_n(t)$ :

$$A'_n(t) = -\left(a_1 q_n^2 + \frac{\alpha'_n}{\alpha_n}\right) A_n + \sum_{m=1}^{\infty} (q'_m C_{nm}^{(1)} + \eta' C_{nm}^{(2)}) A_m + \\ + \left(\frac{\cos q_n \eta}{q_n} - \frac{\sin q_n \eta}{q_n^2 \eta}\right) f'_1(t) + (\cos q_n \eta - 1) \frac{\eta'}{q_n} f_1(t); \quad (14)$$

$$B'_n(t) = -\frac{\pi^2 n^2 a_2}{(H-\eta)^2} B_n - n \eta' \left[ \frac{2}{H-\eta} \sum_{m=1}^{\infty} C_{nm}^{(3)} B_m - \frac{1}{\pi^2 n^2} f_2(t) \right] + \\ + \frac{(-1)^n}{\pi n} (H-\eta) f_2(t); \quad (15)$$

$$2C_{nm}^{(1)} = \eta \left( \frac{\cos(q_n + q_m)\eta}{q_n + q_m} + \frac{\cos(q_n - q_m)\eta}{q_n - q_m} \right) - \frac{\sin(q_n + q_m)\eta}{(q_n + q_m)^2} - \frac{\sin(q_n - q_m)\eta}{(q_n - q_m)^2};$$

$$2C_{nm}^{(2)} = \frac{\cos(q_n + q_m)\eta - 1}{q_n + q_m} + \frac{\cos(q_n - q_m)\eta - 1}{q_n - q_m};$$

$$C_{nm}^{(3)} = \frac{m}{m^2 - n^2} \quad (m \neq n), \quad C_{nn}^{(3)} = \frac{1}{4n} \quad (n = 1, 2, \dots).$$

К этим уравнениям присоединяется соотношение для  $\eta' = d\eta/dt$ , которое согласно (12) и (13) имеет вид

$$\sigma \frac{d\eta}{dt} = -\lambda_1 \left( \sum_{n=1}^{\infty} q_n \alpha_n A_n + \frac{1}{\eta} f_1(t) \right) - \\ - \lambda_2 \left( \frac{2\pi}{(H-\eta)^2} \sum_{n=1}^{\infty} n B_n + \frac{1}{H-\eta} f_2(t) \right). \quad (16)$$

Системы уравнений (14) — (16) можно решить приближенно при помощи метода редукции, используя при этом численные приемы интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений. Оценка такого приближенного решения вполне аналогична случаю с обычной формулировкой задачи Стефана <sup>(10)</sup>.

Для определения верхней оценки границы промерзания грунта воспользуемся гипотезой стационарности, согласно которой будем считать коэффициенты температуропроводности  $a_u$ ,  $a_1$  и  $a_2$  неограниченными, и, кроме того, полагаем, что вторая фаза доведена до температуры ледообразования, что, в свою очередь, соответствует наиболее благоприятным условиям для промерзания. При такой постановке функции  $\vartheta_1(y, t)$  и  $\vartheta_2(y, t)$  определяются выражениями

$$\vartheta_1(y, t) = \frac{k(\eta - y)}{\lambda_1 + k\eta} \vartheta_c, \quad \vartheta_2(y, t) = 0, \quad (17)$$

которые вытекают из (8) при  $u_1 = u_2 = f_2 = 0$  и  $k_i = k$  и, следовательно, являются первым приближением точного решения задачи.



Подставив выражения (17) в соотношение (6) и произведя интегрирование при  $\vartheta_c = \text{const}$ , получим простую формулу для границы промерзания

$$\frac{\eta}{\eta_\infty} = \frac{1}{\xi} (\sqrt{1 + \xi^2} - 1), \quad \xi = \frac{k\eta_\infty}{\lambda_1}, \quad \eta_\infty = \sqrt{\frac{2|\vartheta_c|\lambda_1}{\sigma} t} \quad (\vartheta_c = -|\vartheta_c|). \quad (18)$$

Здесь  $\eta_\infty(t)$  представляет собой уравнение границы промерзания грунта в случае свободной неизолированной поверхности при  $\alpha_c = \infty$  ( $k = \infty$ ). При малых  $\xi$  (малые значения  $k$ ) выражение для  $\eta$  принимает вид  $\eta = \eta_\infty^2 k / 2\lambda_1$ , который показывает, что при наличии изоляции рост границы промерзания со временем происходит совершенно по-иному, чем при отсутствии изоляции.

На рис. 1 представлена зависимость  $\eta/\eta_\infty$  от  $\xi$ . Из графика и формулы (18) следует, что наличие изоляционного слоя приводит к резкому замедлению процесса промерзания грунта, и, таким образом, качественная изоляция обладает свойством запирающего слоя для процесса промерзания грунта. В самом деле, пусть имеем изоляционный слой толщины  $\delta = 1$  м из стеклянной ваты ( $\lambda_u = 0,03$  ккал/м·час·град). Для замороженного грунта примем  $\lambda_1 = 2$  ккал/м·час·град и  $\sigma = 24000$  ккал/м<sup>3</sup>. Положим, далее,  $\vartheta_c = -30^\circ$ ; тогда  $t = 200 \eta_\infty^2$  и  $\xi \approx 0,015 \eta_\infty$ . Отсюда следует, что при  $\eta_\infty = 2$  м ( $t = 800$  час.) будем иметь  $\eta = 0,03$  м, а при  $\eta_\infty = 4$  м ( $t = 3200$  час.) имеем  $\eta = 0,12$  м.

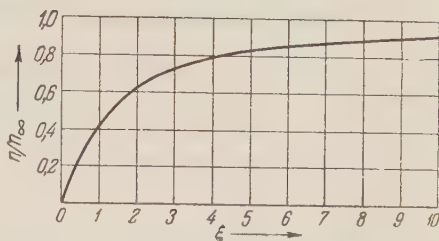


Рис. 1

Одесский технологический институт  
пищевой и холодильной промышленности

Поступило  
18 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. С. Лейбензон, Руководство по нефтепромысловой механике, ч. 1, Гидравлика, 1931. <sup>2</sup> С. С. Ковнер, К математической теории промерзания, Тр. 1-й геолого-разведочной конференции Главсевморпути, 3, 1936. <sup>3</sup> Ф. Франк, Р. Мизес, Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики, ч. 2, 1936. <sup>4</sup> Г. Гребер, С. Эрк, Основы учения о теплообмене, 1936. <sup>5</sup> Л. И. Рубинштейн, Изв. АН СССР, сер. географ. и геофиз., 11, № 1 (1947). <sup>6</sup> Л. И. Рубинштейн, Изв. АН СССР, сер. географ. и геофиз., 11, № 6 (1947). <sup>7</sup> А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, 1951. <sup>8</sup> И. И. Колоднер, Механика, Сборн. переводов и обзоров иностранной периодической литературы, ИЛ, 1957, в. 1(41), стр. 39. <sup>9</sup> Х. Р. Хакимов, Вопросы теории и практики искусственного замораживания грунтов, Изд. АН СССР, 1957. <sup>10</sup> В. Г. Меламед, ДАН, 116, № 4 (1957).

В. Т. БОРИСОВ, В. М. ГОЛИКОВ и Г. В. ЩЕРБЕДИНСКИЙ

## ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ДИФФУЗИЮ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 23 VII 1958)

Изучению влияния поверхностей раздела внутри зерен металла на скорость диффузии в последнее время посвящено несколько работ (<sup>1,2</sup> и др.). В этих работах сделан вывод об ускорении диффузии в случае, когда зерна поликристалла раздроблены предшествующим фазовым превращением.

Настоящая работа поставлена с целью более детального исследования этого явления. В качестве объекта исследования был выбран сплав железо — никель. Состав сплава: Ni 27,9%; C 0,02%; Si 0,02%; Mn следы; S 0,01%; P следы; Al 0,02%; Cu следы; Fe — остальное. Выбор сплава определялся тем, что при комнатной температуре он может находиться либо в аустенитном, либо в мартенситном структурном состоянии. Осуществляя мартенситное превращение, можно создать в аустенитном зерне такие нарушения, которые сохраняются после обратного мартенситного превращения, исчезая, очевидно, лишь с течением времени. Таким образом, в выбранном сплаве имеется возможность изучать диффузию в аустените с различным числом внутризеренных поверхностей раздела.

Исследование проводилось абсорбционным методом, теоретические основы которого изложены в работе (<sup>3</sup>). Диффундирующим элементом был радиоактивный изотоп железа  $Fe^{59}$ .

Для определения коэффициентов объемной и пограничной диффузии по этому методу необходимо иметь кинетическую кривую — зависимость интегральной радиоактивности образца от времени диффузионного отжига. Для этой цели была изготовлена установка, позволяющая непрерывно в течение диффузионного отжига измерять и автоматически записывать активность образца (<sup>4</sup>). Вариант обработки кинетической кривой, использованный в настоящей работе, описан ранее (<sup>4</sup>).

Порядок проведения опытов состоял в следующем: образцы исследуемого сплава отжигались в течение 3 час. при  $1200^\circ$  с целью их гомогенизации. Затем непосредственно после отжига одна серия образцов погружалась в жидкий азот для получения в них мартенситной структуры, другая оставалась аустенитной. После такой предварительной обработки на образцы обеих серий наносился слой  $Fe^{59}$  методом напыления в вакууме (<sup>4</sup>), и образцы подвергались диффузионному отжигу в интервале температур  $700—1200^\circ$ . На рис. 1 представлены исходные кинетические кривые, полученные для двух образцов с разным исходным состоянием: 1 — мартенситным и 2 — аустенитным (температура опыта  $1000^\circ$ ). Из рисунка видно, что радиоактивность образца, подвергнутого мартенситному превращению, убывает значительно медленнее, чем образца, имевшего в исходном состоянии аустенитную структуру. Такой характер кинетические кривые имеют для всех температур в интервале  $1200—800^\circ$ . Однако для  $700^\circ$  активность образца с мартенситной (до отжига) структурой убывает быстрее, чем активность аустенитного образца.

Температурная зависимость параметров объемной ( $D$ ) и граничной ( $aD_{1/2}/D$ ) диффузии, вычисленных по кинетическим кривым, представлена на рис. 2. В дальнейшем рассматривается лишь диффузия в объеме зерен. Слишком малые размеры искаженных областей для образцов с мартенситным превращением приводят к тому, что фронт диффузии не имеет клиньев вдоль границ субструктуры и среду внутри зерна следует считать однородной.

На основании полученных данных можно заключить, что в широком температурном интервале имеет место различие в скоростях диффузии железа в образцах сплава железо — никель с различной предварительной обработкой.

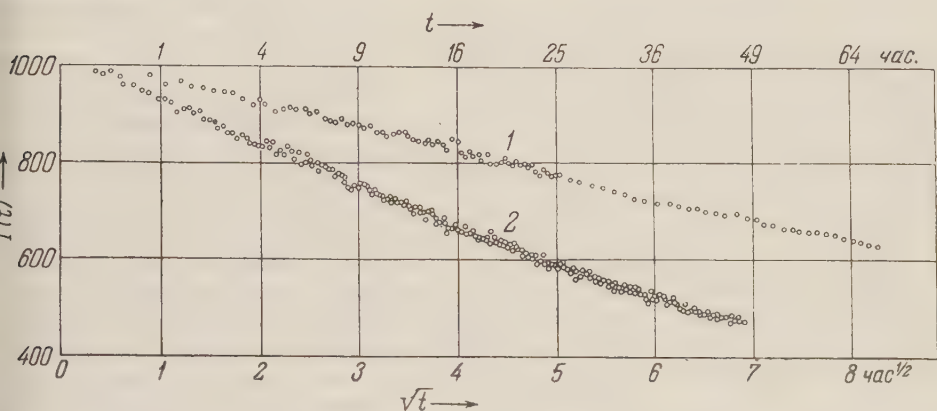


рис. 1. Кинетические кривые для температуры  $1000^{\circ}\text{C}$ . 1 — после мартенситного превращения, 2 — без мартенситного превращения

При высокой температуре значения коэффициентов диффузии для образцов обеих серий практически совпадают. С понижением температуры до  $700^{\circ}\text{C}$  скорость диффузии железа в сплаве, испытывавшем превращение, меньше, чем в сплаве без превращения. Наконец, при  $700^{\circ}\text{C}$  картина становится обратной, т. е. скорость диффузии в сплаве с превращением больше, чем в сплаве без превращения.

При объяснении торможения диффузии в образцах с сильно раздробленной структурой при температурах  $1100\text{--}800^{\circ}\text{C}$  были рассмотрены некоторые вероятные причины этого явления. При прямом мартенситном превращении внутри мартенситных кристаллов, а также в аустенитной матрице возникают напряжения, которые не снимаются полностью при обратном превращении и кратковременном нагреве.

Однако наличие большого количества напряженных блоков, расположенных хаотично, приводит к тому, что при усреднении концентрации диффундирующих атомов по всему сечению образца в уравнении диффузии  $(5)$  должны учитываться влияние напряжений, взаимно уничтожающихся. Поэтому, если на образец в целом не действуют внешние силы, средняя по его сечению концентрация удовлетворяет обычному уравнению диффузии. Следовательно, в условиях эксперимента это влияние не должно обнаруживаться. Следует отметить также, что время релаксации упругих напряжений в блоке не должно быть больше времени диффузии через него. В наших же опытах в течение диффузионного отжига фронт диффузии перемещался на расстояния, в несколько раз превышающие размер блока для тех температур, при которых наблюдалось торможение. Предположение о тормозящем влиянии примесей, сконцентрированных на границах блоков, следует считать также неудовлетворительным. Если даже в металле имеется поверхностно-активная примесь, тормозящая диффузию на границах раздела, замедление не проявилось бы вследствие малой суммарной площади поперечного сечения границ раздела по сравнению с общей площадью фронта диффузии. Можно было бы предположить, что в результате прямого и обратного



мартенситного превращения атомы образовавшегося (вторичного) аустенита находятся в специфическом энергетическом состоянии, отличном от исходного состояния. Однако для принятия этой точки зрения сейчас не имеется достаточных обоснований. Таким образом, перечисленные выше причины недостаточны для объяснения эффекта торможения. Наиболее веро-

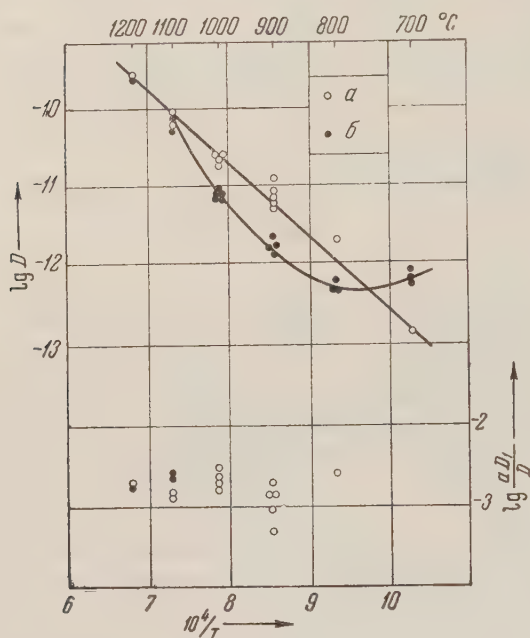


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии. *a* — без превращения, *b* — после превращения

конечном счете, наблюдается замедление по отношению к кристаллу, в котором блоки отсутствуют. При более низких температурах (700°) фронт диффузии распространяется на небольшую глубину, пересекая незначительное число поперечных границ и несколько ускоряясь за

ятым, как нам кажется, является предположение о том, что торможение происходит на границах раздела, расположенных поперек фронта диффузии. Конечно, при превращении наряду с поперечными границами возникают и продольные, приводящие к ускорению процесса. Вследствие этого конечный результат будет зависеть от соотношения ускоряющего и тормозящего факторов. При высоких температурах (1100–800°) диффузионный фронт, будучи плоским из-за малых размеров блоков, а также малого угла разориентировки между ними, при своем продвижении пересекает большее количество поперечных границ раздела, так как глубина диффузии в этом случае значительно превышает размеры блоков. Поэтому в блочном поликристалле,

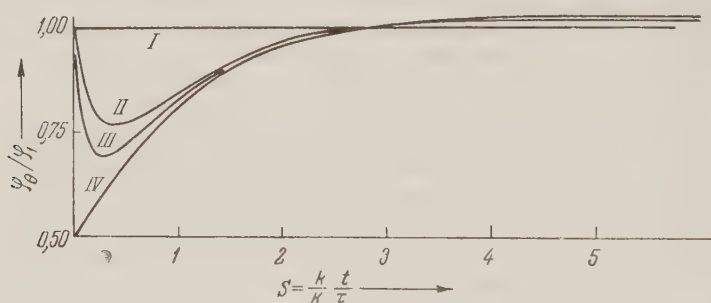


Рис. 3. Зависимость величины торможения  $\phi_0/\phi_1$  от относительной подвижности  $S$  на границе раздела. *I* —  $\theta = 1$ , *II* —  $\theta = 5$ , *III* —  $\theta = 10$ , *IV* —  $\theta = \infty$

счет продольных. Конечным результатом здесь является ускорение диффузии. Теоретическое рассмотрение принципиальной возможности торможения процесса при переходе атомов через границу раздела показало, что в случае диффузии по механизму дислоцированных атомов такая возможность существует.



В основу рассмотрения была положена следующая модель: граница представляет собой моноатомный слой; в плоскости, лежащей перед границей, концентрация диффундирующих атомов больше, чем в плоскости, лежащей по другую сторону от границы, где она предполагается постоянной.

На рис. 3 представлены графики функций  $\varphi_0/\varphi_1$ , где  $\varphi_0$  — изменение во времени концентрации диффундирующих атомов в плоскости, расположенной перед границей;  $\varphi_1$  — то же для случая, когда граница отсутствует. Здесь  $\theta = \tau/\tau_1$ , где  $\tau$  и  $\tau_1$  — средние времена «оседлой» жизни атома в положении равновесия соответственно для объема и границы зерна. Для однородной среды  $\tau = \tau_1$  и  $\theta = 1$ .

По оси абсцисс отложена величина  $S = \frac{k}{K} \frac{t}{\tau}$  (где  $k/K = 1/4$ ), пропорциональная времени. Из графика видно, что уже при небольших значениях  $\tau_1/\tau = 5$  функция  $\varphi_0/\varphi_1$  сохраняет в течение начального этапа процесса значение, заметно меньшее 1, что свидетельствует о тормозящем влиянии границы раздела, расположенной перед фронтом диффузии. Торможение носит динамический характер. При приближении к равновесию оно уменьшается и в дальнейшем заменяется ускорением. Для атомов, диффундирующих по позициям внедрения, поверхность раздела является, таким образом, частично изолирующей оболочкой. Давая положительный ответ на вопрос о возможности торможения процесса диффузии на границах раздела, такое рассмотрение описывает явление лишь качественно.

Расхождение результатов данной работы с <sup>(1,2)</sup> объясняется, вероятно, тем, что в этих работах использовались методы определения коэффициентов диффузии, не учитывающие влияния границ зерен.

Авторы выражают благодарность академику Г. В. Курдюмову, по предложению которого поставлена настоящая работа.

Центральный научно-исследовательский  
институт черной металлургии

Поступило  
18 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. Л. Грузин, Е. В. Кузнецов, Г. В. Курдюмов, Проблемы металловед. и физ. металлов, сборн. IV, 1955. <sup>2</sup> Б. М. Носков, Е. В. Кузнецов, Г. В. Щербединский, Физ. металлов и металловед., 2, в. 3 (1956). <sup>3</sup> В. Т. Борисов, В. М. Голиков, Б. Я. Любов, Изв. АН СССР, ОТН, № 10 (1956). <sup>4</sup> В. Т. Борисов, В. М. Голиков, Г. В. Щербединский, Проблемы металловед. и физ. металлов, сборн. V, 1958. <sup>5</sup> С. Т. Конобеевский, ЖЭТФ, 13, в. 6 (1943).

Б. М. СТРУНИН

## К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 29 XII 1958)

Экспериментально установлено (<sup>1-3</sup>), что в макрооднородно напряженном объеме поликристалла деформации и напряжения распределены крайне неравномерно по причинам, связанным с составом и строением материала. На деформирование некоторого фиксированного объема реального поликристаллического материала влияют многочисленные факторы, как независимые, так и находящиеся в самых разнообразных связях. Поэтому естественно представить характеристику поведения этого объема в виде случайной величины (<sup>4,5</sup>). В процессе деформации распределение этой случайной величины будет меняться, и, следовательно, наиболее целесообразной математической схемой для анализа деформирования реальных материалов при любых условиях нагружения является случайный процесс.

1. Пусть образец подвергнут действию растягивающего усилия. Разделим весь напрягаемый объем на макрообъемы (объемы типа  $\Omega$ ), величина которых ограничена снизу требованием, чтобы компоненты тензора напряжений в них имели вид  $\sigma_1 = S$ , где  $S$  — среднее истинное напряжение,  $\sigma_2 = 0$ ,  $\sigma_3 = 0$ , т. е. чтобы макронапряженное состояние в объеме  $\Omega$  было линейным. Очевидно, что величина объема  $\Omega$  для реального поликристаллического материала велика по сравнению с размерами отдельного зерна. Будем считать, что поведение материала в ходе деформации в различных объемах  $\Omega$  одинаково; это не значит, однако, что в некотором единичном испытании материал будет проявлять себя однородным в масштабе объемов  $\Omega$ .

Разделим объем  $\Omega$  на элементы  $\omega$ , величина которых ограничена сверху требованием существования внутри  $\omega$  однородного напряженного состояния, т. е. отсутствия градиентов напряжения, в течение всего процесса деформирования до разрушения.

Рассмотрим процесс деформации с начала нагружения. По мере роста растягивающего усилия работа внешних сил в объеме  $\Omega$  переходит в потенциальную упругую энергию искажений кристаллической решетки в объемах  $\omega$ , которые вместе с уже имеющимися остаточными искажениями образуют поле внутренних сил, обеспечивающих равновесие. В силу неоднородности состава и строения реального материала в различных микрообъемах  $\omega$ , а также большого числа других факторов, влияющих на поведение объема  $\omega$  в ходе деформации, величина удельной упругой потенциальной энергии, которой обладает фиксированный объем  $\omega$  в состоянии равновесия с внешними силами, будет случайной величиной, которую мы обозначим  $\xi_\varepsilon(\omega)$ ; индекс  $\varepsilon$  здесь и ниже будет показывать, при каком значении средней относительной деформации  $\varepsilon$  объема  $\Omega$  имеет место данное распределение упругой потенциальной энергии. Поскольку величина микрообъемов  $\omega$  на несколько порядков меньше величины макрообъема  $\Omega$ , примем допущение, что  $\xi_\varepsilon(\omega)$  распределена непрерывно в объеме  $\Omega$ ; допу-

стим также, что функция распределения рассматриваемой случайной величины имеет плотность, которую мы обозначим  $u_\epsilon(x)$ .

Процесс деформирования будет полностью определен, если будет найдено семейство функций  $u_\epsilon(x)$  плотностей распределения вероятностей упругой потенциальной энергии для интересующего нас промежутка значений параметра  $\epsilon$  (рассмотрение проводится при фиксированных условиях нагружения). Найти общие соотношения, определяющие  $u_\epsilon(x)$  и ее изменение, пока не удастся, поэтому мы зададимся видом функции  $u_\epsilon(x)$ . Многочисленные экспериментальные кривые частот деформаций по сечению растягиваемого образца (<sup>1,6</sup>), твердости по Виккерсу (<sup>7</sup>), микротвердости (<sup>8,9</sup>) близки к кривой плотности вероятностей нормального распределения; это служит косвенным основанием для представления  $\xi_\epsilon(\omega)$  в виде нормально распределенной случайной величины. Таким образом, математической моделью деформирующегося материала будет семейство нормальных распределений, соответствующее некоторому определенному промежутку значений параметра  $\epsilon$ .

2. Как только в некоторой доле элементов  $\omega$  объема  $\Omega$  величина упругой потенциальной энергии превысит значение, необходимое для того, чтобы произошел акт пластической деформации, в объеме  $\Omega$  произойдут первые необратимые изменения. Вопрос о том, будет ли акт пластической деформации в объеме  $\omega$  элементарным или он является результатом совокупности элементарных актов, решается для конкретного материала, исходя из соотношения между размерами участвующего в элементарном акте атомного комплекса (<sup>10</sup>) и объема  $\omega$ . Условие для того, чтобы произошел акт пластической деформации, имеет вид

$$\int_{V_n}^{\infty} u_\epsilon(x) dx = c_n^1. \quad (1)$$

Здесь  $V_n = V_n(\epsilon)$  — величина упругой потенциальной энергии, достижение которой необходимо, чтобы в элементе  $\omega$  напрягаемого объема произошла пластическая деформация. Очевидно, что значение  $V_n(\epsilon)$  определяет стабильность упругих искажений при фиксированных условиях деформирования, оно зависит от состава и строения материала, а также от характера нагружения;  $c_n^1$  — константа.

Часть энергии, выделившейся вследствие разрядки упругих искажений в результате пластической деформации, идет на упрочнение, т. е. на сообщение объемам  $\omega$  более высокого значения  $V_n(\epsilon)$ , остальная часть переходит в тепло.

Если  $u_\epsilon(x)$  — плотность вероятностей нормального распределения, (1) для фиксированного значения  $\epsilon$  запишется в виде

$$\frac{1}{V_n^{2\pi}\sigma} \int_{V_n}^{\infty} \exp\left[-\frac{(x - V_{cp})^2}{2\sigma^2}\right] dx = c_n^1. \quad (2)$$

Здесь  $V_{cp} = V_{cp}(\epsilon)$  — среднее значение, а  $\sigma^2 = \sigma^2(\epsilon)$  — дисперсия упругой потенциальной энергии в объеме  $\Omega$ , эта величина метризует неравномерность распределения упругой потенциальной энергии.

Из (2) после преобразования  $t = \frac{x - V_{cp}}{\sigma}$  получим для фиксированного значения  $\epsilon$

$$\frac{1}{V_n^{2\pi}} \int_0^{\frac{V_n - V_{cp}}{\sigma}} \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt = c_n^2, \quad \text{где } c_n^2 = \frac{1}{2} - c_n^1. \quad (3)$$



Из (3) следует, что на всем промежутке значений  $\epsilon$ , где происходит пластическая деформация и действует условие прохождения акта пластической деформации (2), имеет место равенство

$$\frac{V_{\Pi}(\epsilon) - V_{\text{ср}}(\epsilon)}{\sigma(\epsilon)} = c_{\Pi}. \quad (4)$$

Константа  $c_{\Pi}$  определяет степень однородности пластического течения; очевидно, что чем больше ее величина, тем однороднее течет металл. Средняя упругая энергия в единице объема  $\Omega$  связана со средним истинным напряжением известной формулой

$$V_{\text{ср}}(\epsilon) = [S(\epsilon)]^2 / 2E. \quad (5)$$

Из (4) и (5) следует

$$S(\epsilon) = \sqrt{2E [V_{\Pi}(\epsilon) - c_{\Pi}\sigma(\epsilon)]}. \quad (6)$$

Зависимость (6) является основной для определения сопротивления деформированию.

Из (4) и (5) также следует:

$$V_{\Pi}(\epsilon) = \frac{[S(\epsilon)]^2}{2E} + c_{\Pi}\sigma(\epsilon); \quad (7)$$

$$\sigma(\epsilon) = \frac{1}{c_{\Pi}} \left\{ V_{\Pi}(\epsilon) - \frac{[S(\epsilon)]^2}{2E} \right\}. \quad (8)$$

Равенство (7) представляет собой кривую упрочнения, а равенство (8) показывает, как меняется дисперсия упругой потенциальной энергии в зависимости от степени деформации. Качественно аналогично происходит изменение степени неоднородности деформированного и напряженного состояний. Равенства (6) — (8) показывают, что равновесие при фиксированных условиях нагружения складывается в результате взаимодействия процессов локального упрочнения или разупрочнения (изменение  $V_{\Pi}(\epsilon)$ ) и изменения степени неоднородности упругой потенциальной энергии в объеме  $\Omega$  (изменение  $\sigma(\epsilon)$ ).

Из (6) видно, что увеличение сопротивления деформированию, т. е. увеличение несущей способности объема  $\Omega$ , можно получить не только за счет увеличения  $V_{\Pi}(\epsilon)$  (легирование, мартенситное превращение, старение и т. п.), но и за счет уменьшения  $\sigma(\epsilon)$ , т. е. за счет более равномерного распределения нагрузки по элементам  $\omega$  объема  $\Omega$ .

Отметим, что сопротивление деформированию есть результат действия внутренних сил, образованных вследствие упругих искажений. Пластическая деформация является, с одной стороны, условием для реализации упрочнения (повышения  $V_{\Pi}$ ), т. е. средством для образования и стабилизации искажений, заключающих большую величину упругой потенциальной энергии при фиксированных условиях нагружения, с другой стороны, условием для реализации гомогенизации напряженного состояния (уменьшение  $\sigma$ ), которая проявляется в срезании пиков и уменьшении градиентов напряжений в деформирующемся объеме.

3. В ходе пластического течения наступит такой момент, когда в некоторых элементах  $\omega$  объема  $\Omega$  способность к пластической деформации будет исчерпана и величина упругой потенциальной энергии станет достаточной для того, чтобы произошел акт разрыва междоатомных связей и разрушения объема  $\omega$ . Это значение энергии будем называть потенциальной энергией разрушения и обозначать  $V_p$ . Статистический критерий начала разрушения объема  $\Omega$  будет иметь вид

$$\int_{V_p}^{\infty} u_{\epsilon}(x) dx = c_p^1, \quad c_p^1 — \text{константа}. \quad (9)$$



Если  $u_\varepsilon(x)$  — плотность нормального распределения, из (9) после преобразований, аналогичных сделанным выше при выводе (4), получим

$$[V_p - V_{cp}(\varepsilon)]/\sigma(\varepsilon) = c_p, \quad c_p — \text{константа.} \quad (10)$$

Подставим в (10)  $V_{cp}(\varepsilon)$  из (4), получим

$$[V_p - V_n(\varepsilon)]/\sigma(\varepsilon) = c_{пр}. \quad (11)$$

В равенстве (11) положено  $c_{пр} = c_p - c_n$ . Величина константы  $c_{пр}$  определяет склонность к разрушению элементов  $\omega$  пластически деформирующегося объема  $\Omega$ ; чем меньше ее значение, тем более равномерно по объему пластическая деформация заканчивается разрушением.

Равенства (10) и (11) будут определять процесс разрушения элементов  $\omega$  объема  $\Omega$  в промежутке значений параметра  $\varepsilon$ , в котором действует условие (9). Наше рассмотрение заканчивается в момент разрушения фиксированной доли элементов  $\omega$  объема  $\Omega$ , т. е. мы не будем пока рассматривать кинетику процесса разрушения во всем напрягаемом объеме.

Для чисто хрупкого разрушения необходимо, чтобы не произошло ни одного акта пластической деформации; достаточным условием для этого будет, очевидно,

$$V_n \geq V_p \quad \text{или} \quad c_{пр} \leq 0. \quad (12)$$

Статистическое условие для чисто хрупкого разрушения, имеющее вид, аналогичный (10), но выписанное в напряжениях, было получено С. Д. Волковым<sup>(11)</sup>.

Предлагаемая математическая модель позволяет анализировать поведение (определять вероятность тех или иных состояний в фиксированной доле элементов  $\omega$  объема  $\Omega$ ) реальных материалов при любых условиях нагружения, когда макронапряженное состояние остается линейным.

Поступило  
20 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. О. Пашков, ЖТФ, **19**, 391 (1949); **23**, 2013 (1953). <sup>2</sup> W. Boas, M. E. Nagreaves, Proc. Roy. Soc., A **193**, № 1032 (1948). <sup>3</sup> И. А. Одинг, В. С. Иванова, Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 96 (1953). <sup>4</sup> Б. В. Гнеденко, Курс теории вероятностей, 1954. <sup>5</sup> Н. Н. Афанасьев, Статистическая теория усталостной прочности металлов, 1953. <sup>6</sup> Б. Б. Чечулин, Физ. метал. и металловед., **1**, 246 (1955). <sup>7</sup> Н. П. Щапов, Влияние холодной правки на прочность стальных деталей, 1953. <sup>8</sup> И. Л. Миркин, Н. Н. Трунин, Зав. лаб., **23**, 229 (1957). <sup>9</sup> П. О. Пашков, В. А. Братухина, Сборн. Металловедение, Л., 1957. <sup>10</sup> В. И. Архаров, ЖТФ, **24**, 375 (1954). <sup>11</sup> С. Д. Волков, ЖТФ, **23**, 2025 (1953).

В. П. ШЕСТОПАЛОВ и Б. В. КОНДРАТЬЕВ

# ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ РЕЗОНАНС В СПИРАЛЬНОМ ВОЛНОВОДЕ, ПОМЕЩЕННОМ В МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ СРЕДУ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 5 I 1959)

Условия нулевого и  $n$ -го пространственного резонанса для спирального волновода, находящегося в свободном пространстве, имеют вид

$$h_0 \ll \frac{2\pi}{d}, \quad h_0 \approx \frac{2\pi}{d} n \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (1)$$

где  $h_0 = \omega/v$  — волновое число;  $\omega$  — круговая частота,  $d$  — шаг спирали;  $v$  — фазовая скорость волны в спирали.

Выражения (1) могут быть записаны в иной форме:

$$d \ll \lambda_g; \quad d \approx n\lambda_g \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (2)$$

где  $\lambda_g$  — длина волны в спиральном волноводе.

На высоких частотах условия (1), (2) выражаются непосредственно через основной параметр спирали — угол намотки  $\theta$ :

$$d \ll \lambda_0 \sin \theta; \quad d \approx n\lambda_0 \sin \theta, \quad (3)$$

где  $\lambda_0$  — длина волны в свободном пространстве.

Для нахождения условий пространственного резонанса в спиральном волноводе, помещенном в магнитоэлектрическую среду, необходимо получить дисперсионное уравнение для волн в такой замедляющей системе. При этом следует различать два возможных случая расположения магнитоэлектрической среды по отношению к спирали: 1) между спиралью и коаксиальным ей магнитоэлектриком существует зазор; 2) спираль и магнитоэлектрик непосредственно соприкасаются.

В первом случае для спирали (радиус  $a$ , ширина ленты  $2l$ , угол намотки  $\theta$ , шаг  $d$ ), находящейся внутри магнитоэлектрического канала радиуса  $b$  ( $b > a$ ) (магнитоэлектрик в радиальном направлении простирается безгранично) с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и магнитной  $\mu$  (вне магнитоэлектрика  $\epsilon = 1$ ,  $\mu = 1$ ) дисперсионное уравнение можно получить, воспользовавшись усредненными граничными условиями (<sup>1</sup>, <sup>3</sup>) на спирали для составляющих электрического поля (случай  $2l < d$ ) и условиями непрерывности тангенциальных составляющих магнитных полей вдоль направления спирали. На границе магнитоэлектрической среды ( $r = b$ ) выполняются условия непрерывности тангенциальных составляющих электромагнитного поля.

Используя эти граничные условия, получим следующее дисперсионное уравнение:

$$\frac{\gamma_0^2}{k^2} \operatorname{tg}^2 \theta = \frac{\frac{1}{2} \Delta^{(+)} + \frac{n^2}{y^2} \frac{\Delta'_e}{\Delta_e} I_n^2(y) - \frac{\Delta'_\mu}{\Delta_\mu} I_n'^2(y) - \frac{\xi_1}{ka}}{I_n(y) K_n(y) - \frac{\Delta'_e}{\Delta_e} I_n^2(y) - \frac{\xi_1}{ka}}, \quad (4)$$

де

$$\Delta^{(+)} = I_{n+1}(y) K_{n+1}(y) + I_{n-1}(y) K_{n-1}(y);$$

$$\begin{aligned} \Delta'_e &= (1 - \varepsilon) K'_n(z) K_n(z); \quad \Delta_e = I'_n(z) K_n(z) - \varepsilon I_n(z) K'_n(z); \\ \Delta'_\mu &= \left(\frac{1}{\mu} - 1\right) K'_n(z) K_n(z); \quad \Delta_\mu = \frac{1}{\mu} I'_n(z) K_n(z) - I_n(z) K'_n(z); \\ \Delta &= I'_n(y) K_n(y) - I_n(y) K'_n(y) = \frac{1}{y}; \quad y = \gamma_n a; \quad z = \gamma_n b. \end{aligned} \quad (5)$$

Отметим, что (4) записано в предположении, что радиальное волновое число  $\gamma_n^2 = h_n^2 - k^2$  в свободном пространстве и  $\Gamma_n^2 = h^2 - k^2 \varepsilon \mu$  в среде приблизительно одинаковы <sup>(1, 5)</sup>. При  $\varepsilon = \mu = 1$  (4) переходит в диспер-

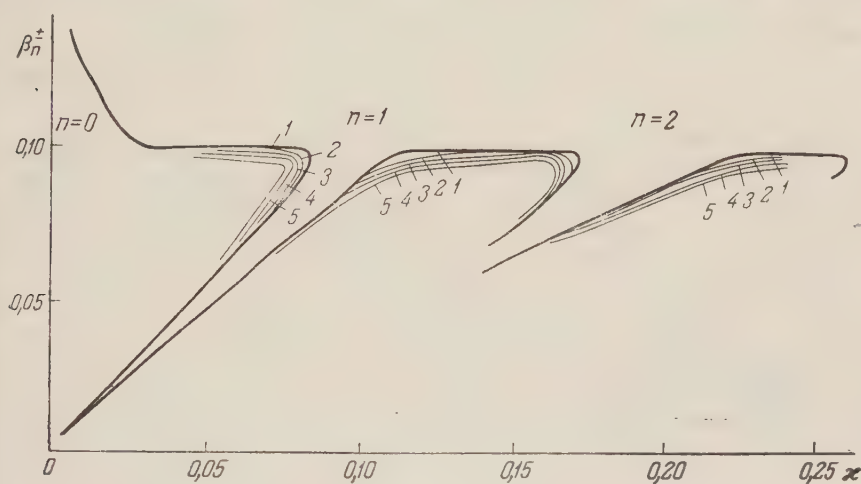


Рис. 1

сионное уравнение для свободной ленточной спирали с узкими лентами и широкими щелями <sup>(1)</sup> ( $2l < d$ ). В случае высоких частот (4) принимает вид

$$\frac{\gamma_0^2}{k^2} \operatorname{tg}^2 \theta = \frac{1 - \frac{1 - 1/\mu}{1 + 1/\mu} e^{-2(z-y)} - 2y \frac{\xi_1}{ka}}{1 - \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} e^{-2(z-y)} - 2y \frac{\xi_1}{ka}}. \quad (6)$$

На рис. 1 приведены дисперсионные кривые, построенные согласно (4) при различных значениях ( $1 - \varepsilon = 1$ ;  $2 - \varepsilon = 2$ ;  $3 - \varepsilon = 9$ ;  $4 - \varepsilon = 25$ ;  $5 - \varepsilon = 81$ ) и  $\mu = 1$  ( $a = 0,7$  см;  $b = 0,8$  см;  $2l/d = 0,1$ ;  $\operatorname{ctg} \theta = 10$ ). Из графиков видно, что при наличии зазора между спиралью и диэлектриком влияние его на замедление  $\beta_n^\pm = v_n/c$  незначительно.

Во втором случае, когда спираль и магнитодиэлектрик непосредственно соприкасаются ( $a = b$ ), граничные условия на спирали приобретают несколько иной вид, чем в <sup>(1, 3, 6)</sup>. Условия для составляющих электрического поля вдоль спирали в этом случае записываются следующим образом

$$\mathbf{E}_s = i \xi'_1 \left\{ \mathbf{j}_s - \frac{1}{k_{12}^2} \operatorname{grad}_s \operatorname{div} \mathbf{j} \right\}, \quad (7)$$

где первый член в правой части (7) зависит от усредненных токов, текущих вдоль оси спирали, второй — от усредненных зарядов, расположенных на спирали и прилегающей к ней среде. Ток зарядов  $\mathbf{j}$  отличен от  $\mathbf{j}_s$  и течет не строго вдоль оси нити спирали. Если предположить, что все

токи текут только вдоль  $s$  оси спирали, то из (7) получается условие работы  $(^6)$  (см. кривую  $b$  на рис. 2 для  $\varepsilon = 10$ ,  $\mu = 1$ ). Более общее граничное условие для  $E_s$  получается из (7), если учесть, что  $\mathbf{j} \neq \mathbf{j}_s$ :

$$E_s = i\xi_1 \left\{ H_{2\tau} - H_{1\tau} + \frac{i}{k_{12}} \text{grad}_s (E_{22} - E_{12}) \right\}, \quad (8)$$

где

$$\xi_1 = \frac{k_{12}d}{\pi d} \ln \sin \frac{\pi l}{d}; \quad k_{12} = \frac{k}{\alpha} = \frac{1}{\alpha} \frac{\omega}{c}; \quad \alpha^2 = \frac{1 + 1/\mu}{1 + \varepsilon}; \quad (9)$$

$c$  — скорость света в вакууме;  $\vec{\tau}$  — единичный вектор, перпендикулярный к  $s$ . Граничное условие (8) является обобщением известного граничного условия  $(^1)$ , которое было получено для спирали, находящейся в свободном пространстве.

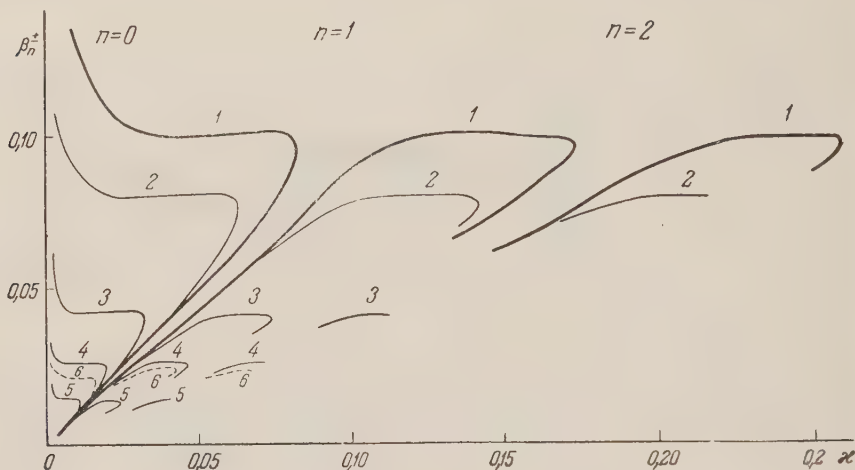


Рис. 2

Полная система граничных условий задачи в цилиндрической системе координат имеет следующий вид (при  $r = a$ )

$$E_{nz} \operatorname{tg} \theta + E_{n\varphi} = i\xi_1 \left\{ H_{nz2} - H_{nz1} - (H_{n\varphi2} - H_{n\varphi1}) \operatorname{tg} \theta + \right. \\ \left. + \frac{\alpha}{k} \left( \frac{n}{a} + h_n \operatorname{tg} \theta \right) (E_{nr2} - E_{nr1}) \right\}; \quad (10)$$

$$(H_{nz2} - H_{nz1}) \operatorname{tg} \theta + H_{n\varphi2} - H_{n\varphi1} = 0; \quad E_{nz2} = E_{nz1}; \quad E_{n\varphi2} = E_{n\varphi1}.$$

Подставляя в (10) выражения для компонент полей внутри спирали (индекс 1 в (10)) и вне спирали (индекс 2 в (10)), получим дисперсионное уравнение для волн в рассматриваемой системе

$$\frac{\gamma_0^2}{k^2} \operatorname{tg}^2 \theta = \frac{\Delta^2}{\Delta_\mu} \frac{\frac{1}{2} \Delta^{(+)} + \frac{n^2}{y^2} \left( 1 - \frac{\Delta_\mu}{\Delta_e} \right) I_n(y) K_n(y) - \frac{\xi_1}{ka} \frac{\Delta_\mu}{\Delta} \left[ 1 - \frac{n}{y} \left( 1 - \alpha \frac{\Delta}{\Delta_\mu} \right) \operatorname{tg} \theta \right]}{I_n(y) K_n(y) - \frac{\xi_1}{ka} \frac{\Delta_e}{\Delta}}, \quad (11)$$

где обозначения те же, как и в (5), если  $z = y = \gamma_n a$ .

Уравнение (11) получено в предположении, что  $\Gamma_n \approx \gamma_n$   $(^4, ^5)$ . Из (11) видно, что главным членом, учитывающим влияние  $\varepsilon$  и  $\mu$  на дисперсионные свойства системы, является выражение  $\Delta_e/\Delta_\mu$ ; остальные члены, содержащие  $\varepsilon$  и  $\mu$ , являются поправками более высоких порядков. При  $\xi_1 = 0$   $n = 0$  уравнение (11) принимает известный вид  $(^4, ^5, ^7)$ .



При больших частотах, когда  $\gamma_n a \gg 1$ , из (11) получаем

$$\frac{\gamma_0^2}{k^2} \operatorname{tg}^2 \theta = \frac{1 + \varepsilon}{1 + \frac{1}{\mu}} \frac{1 - \left(1 + \frac{1}{\mu}\right) y \frac{\xi_1}{ka}}{1 - (1 + \varepsilon) y \frac{\xi_1}{ka}}. \quad (12)$$

Если  $\xi_1 = 0$ , то из (12) находим

$$\frac{\gamma_0^2}{k^2} \operatorname{tg}^2 \theta = \frac{1 + \varepsilon}{1 + \frac{1}{\mu}}. \quad (13)$$

При помощи дисперсионного уравнения (13) можно определить фазовую скорость  $v'$  замедленной волны в явном виде через величины, характеризующие свойства среды и спирали. Оказывается, в этом случае  $v'$  не зависит от частоты. Это позволяет сформулировать в явном виде условия пространственного резонанса для спирального волновода, помещенного в магнитоэлектрическую среду. Они принимают вид

$$d \ll \lambda_0 \alpha \sin \theta, \quad d \approx n \lambda_0 \alpha \sin \theta. \quad (14)$$

Отметим, что условия пространственного резонанса в явном виде можно сформулировать только для случая, когда магнитоэлектрик непосредственно прилегает к спирали и  $v'$  определяется из (14). При другом взаимном расположении спирали и среды дисперсионные уравнения и на высоких частотах имеют вид сложных трансцендентных уравнений (6). Это не позволяет выразить явно  $v'$  в виде простой функции от  $\varepsilon$ ,  $\mu$  и  $\theta$ . Кроме того, во всех других случаях  $v'$  также будет зависеть и от  $\lambda_0$ .

На рис. 2 приводятся графики дисперсионной зависимости для спирального волновода, рассчитанные согласно (11) для различных значений  $\varepsilon$  (1 —  $\varepsilon = 1$ ; 2 —  $\varepsilon = 2$ ; 3 —  $\varepsilon = 9$ ; 4 —  $\varepsilon = 25$ ; 5 —  $\varepsilon = 81$ ) и  $\mu = 1$  ( $a = 0,7$  см,  $2l/d = 0,1$ ;  $\operatorname{ctg} \theta = 10$ ). Из рис. 2 видно, что в случае непосредственного соприкосновения спирали и магнитоэлектрика замедление в системе  $\beta_n^\pm$  уже сильно зависит от значений  $\varepsilon$  и  $\mu$ .

Если в первом случае (рис. 1) замедление волн осуществлялось в основном спиралью, то во втором случае (рис. 2) замедление волн осуществлялось как спиралью, так и диэлектриком. Это объясняется тем, что вдоль замедляющей системы в первом и втором случаях распространяются поверхностные волны, которые слабо взаимодействуют с не прилегающим плотно к спирали магнитоэлектриком и сильно взаимодействуют со средой, когда она непосредственно прилегает к спирали.

Сравнивая форму резонансных участков дисперсионных кривых рис. 2, видим, что магнитоэлектрик не только увеличивает замедление, т. е. уменьшает абсолютную величину  $\beta_n^\pm$ , но и сужает запрещенные зоны, внутри которых распространяются только быстрые волны. Так, например, если при  $\varepsilon = \mu = 1$  для первого резонанса ( $n = 1$ ) ширина «клина» у основания равна почти 4 единицам  $x = kd/2\pi$ , то для того же резонанса при  $\varepsilon = 9$  ширина его равна только 2 единицам  $x$  и, наконец, при  $\varepsilon = 25$  и  $\varepsilon = 81$  она сокращается соответственно до 1 и  $1/2$  единиц  $x$ ; т. е. для  $\varepsilon = 9$ ; 25 и 81 ширина запрещенной зоны сокращается соответственно в 2; 4 и 8 раз по сравнению с шириной при  $\varepsilon = \mu = 1$ . Для  $\varepsilon > 100$  этой и другими запрещенными зонами можно пренебречь, и получается почти нерезонансная дисперсионная картина.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
2 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Смирнов, ДАН, 108, № 2, 243 (1956); 110, № 2, 212 (1956).  
<sup>2</sup> Л. А. Вайнштейн, Электромагнитные волны, М., 1957. <sup>3</sup> Б. Я. Мойжес, ЖТФ, 25, № 1, 158 (1955). <sup>4</sup> В. П. Шестопалов, ЖТФ, 22, № 1, 414 (1952).  
<sup>5</sup> Б. М. Булгаков, В. П. Шестопалов, ЖТФ, 28, № 1, 188 (1958).  
<sup>6</sup> Б. Я. Мойжес, ЖТФ, 28, № 6, 1286 (1958). <sup>7</sup> S. Olving, Acta Polytechnica, Ser. Electr. Eng., 6, № 3, 14 (1958).

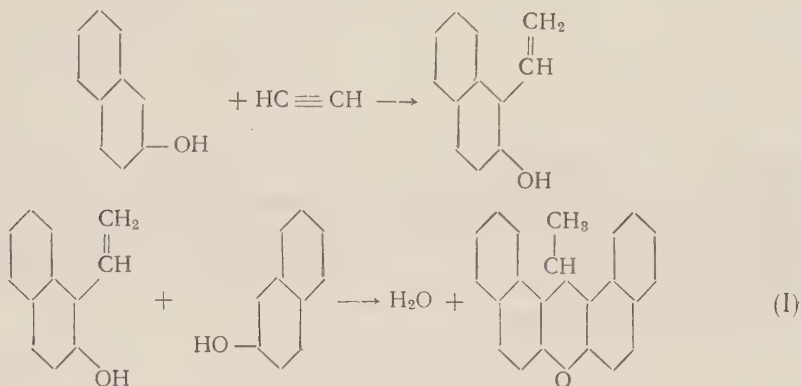


В. Л. ВАЙСЕР, В. Д. РЯБОВ и А. К. ОСТРОУМОВА

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ  
9-МЕТИЛ-(1,2), (7,8)-ДИБЕНЗОКСАНТЕНА С АММИАКОМ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 24 X 1958)

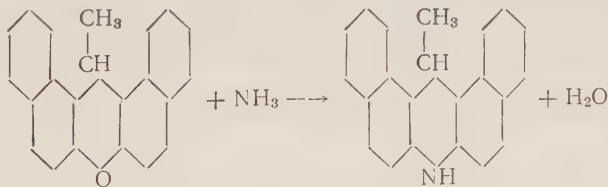
Метил-ди-бензоксантен (I) мы получали алкилированием  $\beta$ -нафтола метиленом в спиртовом растворе в присутствии катализатора  $H_3PO_4 \cdot BF_3$ . 1 грамма окиси ртути (<sup>1</sup>) по реакции



Соединение (I) — белые кристаллы с темп. плав.  $173^\circ$ , температурой кипения  $268-269/8$  мм, хорошо растворяются в ацетоне, уксусной кислоте, эфире, при нагревании — в *n*-гептане, бензоле.

Взаимодействие простейших гетероциклических соединений с аммиаком следовано в работах Юрьева (<sup>2</sup>).

На основании общей схемы реакции Юрьева взаимодействие (I) с аммиаком можно представить следующим уравнением:



В результате следует ожидать образования производного акридина 9-метил-(1,2), (7,8)-дibenzo-9,10-дигидроакридина.

Эту реакцию мы проводили на приборе (рис. 1). В капельную воронку 3 загружалось 20 г (I), растворенного при нагревании в бензоле (200 г). В реакционную трубку 5, наполненную окисью алюминия (100—125 мл), опускали раствор и аммиак из баллона. Температура электропечи 4 поддерживалась лабораторным автотрансформатором. Продукты реакции конденсировались в приемнике 6. Первые опыты, проведенные в условиях, найденных Юрьевым для реакции фурана с аммиаком, не дали положитель-

ных результатов, при 350—400° получали обратно непрореагировавший продукт (I). Повышение температуры до 500° и применение свежей окиси алюминия приводили к разложению (I). После многих опытов были найдены условия реакции, а именно: температура 470°, объемная скорость подачи бензольного раствора (I) 0,4 час<sup>-1</sup>. Реакция проходит в более мягких условиях

с лучшими результатами при применении уже использованного раньше в одном или двух опытах катализатора.

При перегонке продуктов реакции обычно получались две фракции: 1-я 90—140°/2 мм, застывающая в белую кристаллическую массу, 2-я 240—290°/2 мм, застывающая в кристаллическую массу желтого цвета.

Из 1-й фракции после тщательной разгонки и перекристаллизации были получены белые кристаллы т. пл. 112°, т. кип. 131—132°/2 мм, которые были идентифицированы нами как β-нафтиламин (справочные данные: т. пл. 113°, т. кип. 306°), молекулярный вес: найдено 142, вычислено (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>) 143.

Из 2-й фракции 240—290°/2, после тщательной разгонки и перекристаллизации получены кристаллы светлого желтого цвета с т. пл. 213°, т. кип. 251—253°/2 мм. Эти кристаллы идентифицированы нами как 9-метил-(1,2), (7,8)-дibenзо-(9,10)-дигидроакридин. Молекулярный вес: найдено 292, 294; вычислено (C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N) 295.

Элементарный анализ:

Найдено %:	C 89,89; 89,79;	H 5,13; 5,11; N 4,7; 4,7
(C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N). Вычислено %:	C 89,5;	H 5,7; N 4,7

9-метил-(1,2), (7,8)-дibenзо-9,10-дигидроакридин получен нами впервые

Поступило  
24 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

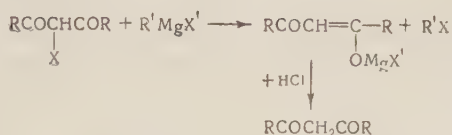
<sup>1</sup> В. Л. Вайсер, ДАН, **115**, 1 (1957). <sup>2</sup> Ю. К. Юрьев, Превращение кинородосодержащих гетероциклов в циклы с иными гетероатомами и в углеводороды, М. 1945.



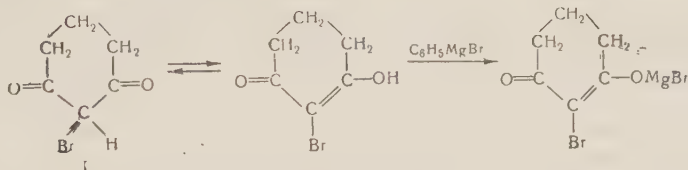
Академик академии наук ЛатвССР Г. Я. ВАНАГ и Э. Я. ЛУКЕВИЦ

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-БРОМ-2-ФЕНИЛИНДАНДИОНА-1,3 С РЕАГЕНТАМИ ГРИНЬЯРА

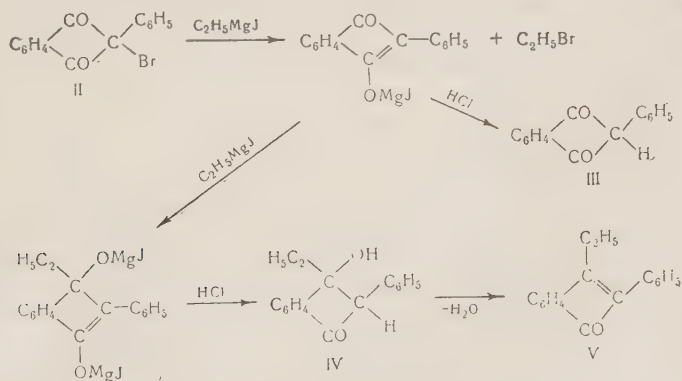
В 1912 г. А. Умнова при взаимодействии 2,4-дибром-2,4-диметилпентанона-3 с метилмагниййодидом получила 2,2,4-триметилпентанон-3 (1). Она полагала, что один атом брома в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе замещается на MgJ (2). Позже выяснилось, что в этой реакции образуется производное энольной формы кетона (3, 4). Замена галогена на водород под действием реагента Гриньяра была обнаружена и в случае галогензамещенных  $\beta$ -дикетонатов (5). В последнем случае Колер и Тишлер предлагают следующую схему реакции (6):



Если  $\alpha$ -галогенкетон сильно энolизирован, обмен галогена на водород, однако, не происходит, а с реагентом Гриньяра реагирует водород энольной группы. Например, 2-бром-циклогександион-1,3 (I) с фенилмагнибромидом реагирует по следующей схеме (7):



При взаимодействии 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 (II) с триметилсилилметилмагнийхлоридом мы наблюдали образование 2-фенилиндандиона-1,3 (III). Чтобы проверить схему Колера и Тишлера, мы провели реакцию 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 (II) с этилмагниййодидом. Когда реагенты были взяты в эквивалентных количествах, из реакционной массы мы выделили 2-фенилиндандион-1,3 (III). При избытке этилмагниййодида реагировала и вторая карбонильная группа и был получен 3-этил-2-фенилinda-



нол-3-он-1 (IV). Последний был превращен в 3-этил-2-фенилинденон-1 (V) уже описанный в литературе<sup>(8)</sup>.

При работе с реактивом Гриньяра было обнаружено, что фенилмагнийбромид и йодид, окисляясь на воздухе, светятся. При нанесении капля эфирного раствора фенилмагнийбромида на фильтровальную бумагу в темноте наблюдается синеватое свечение, которое быстро затухает. При трении палочкой свечение опять появляется. Свечение фенилмагниййодида менее интенсивно, чем бромида. Слабое свечение наблюдается и при переливании в темноте эфирного раствора фенилмагнийбромида из одного сосуда в другой. При окислении светятся в темноте также бензольные растворы фенилмагнийбромида. Метилмагниййодид и этилмагнийбромид никакого свечения не показывают.

### Экспериментальная часть

1. Молярное отношение дикетона и  $C_2H_5MgI$  1 : 1. К реагенту Гриньяра, приготовленному из 0,18 г магния и 1,2 г этилийодида прибавляют суспензию 2,3 г 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 в эфире. Получившийся раствор нагревают на водяной бане 3 часа. Реакционную смесь разлагают разбавленной соляной кислотой и фильтруют. Осадок кристаллизуют из бензола и получают 1 г 2-фенилиндандиона-1,3 с т. пл. 147—148°, который с 2-фенилиндандионом-1,3 плавится без депрессии. Из фильтра выделено еще 0,2 г 2-фенилиндандиона-1,3. Общий выход 2-фенилиндандиона-1,3 составляет 71%.

2. Молярное отношение дикетона и  $C_2H_5MgI$  1 : 5. К этилмагниййодиду, приготовленному из 0,8 г магния и 5,2 г этилийодида прибавляют 2 г 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3. Нагревают на водяной бане 6 часов. Часть раствора перегоняют, собирая фракцию 37—39°. Ее обрабатывают натрием в этаноле и после подкисления азотной кислотой обнаруживают ион брома. Остальную часть раствора разлагают разбавленной соляной кислотой, тщательно нейтрализуют раствором соды и отделяют эфирный слой. Водный слой трижды экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки и эфирный слой соединяют и отгоняют эфир. Оставшуюся желтую жидкость помещают в холодильник. На следующий день отделяют оранжевые кристаллы. Их растворяют в хлороформе и фильтрат упаривают. Выход 0,2 г 3-этил-2-фенилинденон-1 (V). Т. пл. 82—83°.

Найдено % : С 80,55; Н 6,42  
 $C_{17}H_{16}O_2$ . Вычислено % : С 80,96; Н 6,35

Раствор 3-этил-2-фенилинденон-1 в бензоле обрабатывают бисульфатом калия и получают 3-этил-2-фенилинденон-1 (V), т. пл. 96—98°, что отвечает литературным данным<sup>(8)</sup>. В концентрированной серной кислоте растворяется с зеленым окрашиванием, что характерно для фенилинденон<sup>(9, 10)</sup>.

Таким образом, при взаимодействии 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 с этилмагниййодидом сначала происходит обмен атома брома на  $MgI$  с образованием энolata, после чего, при избытке реагента Гриньяра, реагирует вторая карбонильная группа.

Институт органического синтеза  
Академии наук Латвийской ССР

Поступило  
12 XI 1958

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Умнова, ЖРФХО, 44, 1395 (1912). <sup>2</sup> А. Умнова, ЖРФХО, 45, 88 (1913). <sup>3</sup> A. Löwenbein, L. Schuster, Lieb. Ann., 481, 106 (1930). <sup>4</sup> C. H. Fischer, Th. S. Oakwood, R. C. Fuson, J. Am. Chem. Soc., 52, 5036 (1930). <sup>5</sup> E. P. Kohler, J. L. E. Erickson, J. Am. Chem. Soc., 53, 230 (1931). <sup>6</sup> E. P. Kohler, M. Tischler, J. Am. Chem. Soc., 54, 1954 (1932). <sup>7</sup> И. А. Назаров, С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 200. <sup>8</sup> D. Dalev, J. Pharmacy and Pharmacol., 1, 401 (1949). <sup>9</sup> R. D. Fazi, Gazz. chim. ital., 46, 1, 268 (1916). <sup>10</sup> R. D. Fazi, Gazz. chim. ital., 54, 996 (1924).

О. Н. ГРИШИНА и В. К. ГОНИК

## ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ЦИКЛОГЕКСАНА И ДЕКАЛИНА В КЕРОСИНЕ БАВЛИНСКОЙ (ДЕВОНСКОЙ) НЕФТИ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 23 I 1958)

Настоящая работа является продолжением исследования химического состава керосина бавлинской (девонской) нефти (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) и посвящена изучению углеводородов ряда циклогексана и декалина.

Углеводороды этого ряда являются основными углеводородными компонентами большинства нефтей и изучение их представляет научный и практический интерес.

Работы Института нефти АН СССР дают возможность установить групповой состав нафтеновых углеводородов ряда циклогексана и декалина (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>). Методами каталитического дегидрирования (<sup>5</sup>), хроматографического и спектрального анализов в керосинах ромашкинской и туймазинской нефтях обнаружено присутствие ряда гексагидроароматических углеводородов, а также дигидроаценафтена.

Химическое строение указанных выше углеводородов в керосине туймазинской нефти устанавливалось спектральным анализом ароматических углеводородов, выделенных из дегидрогенизата широкой керосиновой фракции (т. кип. 182—310°) и расфракционированных адсорбцией на силикагеле по типам. Результаты анализа указали на сходство в групповом составе фракций, отобранных в узких интервалах показателей преломления и состоящих из алкилзамещенных бензолов.

В настоящей работе изучен групповой состав вторичных ароматических углеводородов, разделенных ректификацией по размерам молекул. Каталитическому дегидрированию на платино-железном катализаторе с объемной скоростью 0,6 час<sup>-1</sup> в виде двух фракций был подвергнут дезароматизированный и обеспарафиненный керосин (т. кип. 207—300°) бавлинской нефти.

Известно, что дегидрирование керосиновых фракций протекает значительно труднее, чем бензиновых, и приводит к образованию продуктов побочных деструктивных реакций. В настоящей работе было замечено, что по мере дегидрирования катализат приобретает синий оттенок.

В литературе отмечается возможность образования при пиролизе углеводородов окрашенных в синий цвет соединений класса азулена (<sup>6</sup>). Имеется также ряд работ, сообщающих о выделении и идентификации углеводородов этого класса из смол полукоксования бурого угля (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>). Это натолкнуло нас на предположение, что приобретение катализатором синего оттенка также связано с образованием азуленов. Для подтверждения этого предположения были использованы литературные данные по методам выделения и идентификации азуленов (<sup>9</sup>). Выделение их основано на их способности образовывать комплекс с концентрированной фосфорной кислотой, который распадается при обработке его водой. Дальнейшая их очистка осуществляется адсорбцией на окиси алюминия. Этими методами нам удалось получить из керосинового катализата бензольный раствор синего цвета. Поведение раствора (переход синей окраски на воздухе в зеленую), а также его спектр, снятый в видимой области, являются типичными для азуленов (рис. 1).



Нельзя не отметить того факта, что азулены при температуре выше  $270^{\circ}$  способны превращаться в нафталиновые углеводороды (<sup>10</sup>), что может отразиться на результатах определения декалинов в керосиновых фракциях.

Дегидрированием первой керосиновой фракции с константами: т. кип.  $207-233^{\circ}$ ,  $d_4^{20}$  0,7947;  $n_D^{20}$  1,4405, т. заст.  $-52,5^{\circ}$  в количестве 376 г было

получено 8% вторичных ароматических углеводородов. Они были разогнаны на колонке в 26 теоретических тарелок на ряд узких фракций, характеристика которых дана в табл. 1.

Константы фракций и их спектры, снятые для каждой фракции на спектрографе СФ-4 и сопоставленные с литературными данными (<sup>11</sup>), говорят о том, что основная масса вторичных ароматических углеводородов состоит из моноциклической ароматики.

Первые пять фракций имеют интенсивные максимумы поглощения, характерные для алкилбензо-

лов. Области поглощения всех фракций приходятся на одни и те же длины волн: 2600, 2620; 2650; 2680; 2730, 2782 Å ( $\lg \epsilon$  2,44; 2,46; 2,50; 2,48; 2,46, 2,20), что свидетельствует о сходстве их группового состава.

Однако при детальном рассмотрении спектров наблюдается и некоторое их различие. Так, поглощение в области 2730 и 2782 Å, указывающее на

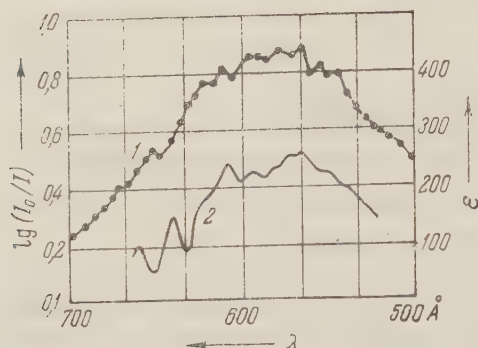


Рис. 1. 1 —  $\lg(I_0/I)$  для бензольного раствора; 2 —  $\epsilon$  для 2-метилазулена ( $\epsilon$ )

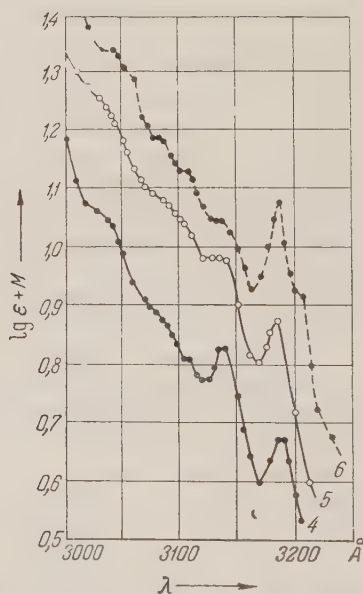
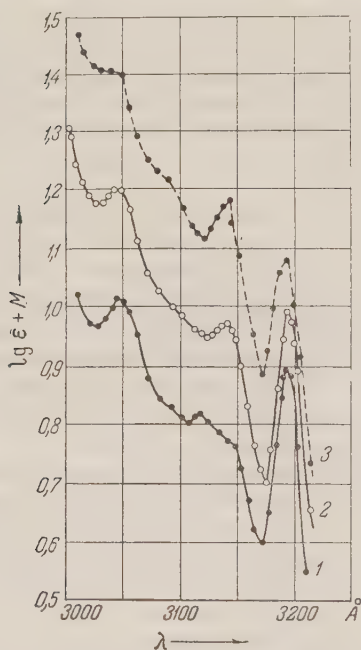


Рис. 2. Спектры поглощения. 1 — фракция IV ( $M = 0$ ); 2 — фракция V ( $M = 0$ ); 3 — фракция VI ( $M = 0,2$ ); 4 — фракция VII ( $M = 0$ ); 5 — фракция VIII ( $M = 0,05$ ); 6 — фракция IX ( $M = 0,1$ )

присутствие тетраалкилзамещенных бензолов, при переходе от I фракции к следующим становится менее интенсивным и максимум 2780 Å в спектре IV фракции превращается в плечо. По-видимому, с повышением температуры



кипения фракций от 197 до 230° снижается содержание тетразамещенных бензолов.

Наиболее интенсивные максимумы 2620; 2650; 2680 и 2730 Å указывают на то, что ароматические углеводороды представлены главным образом мета- и паразамещенными бензолами и 1,3,5-триалкилбензолами. Возможно присутствие монозамещенных бензолов.

С VI фракции начинает увеличиваться общая интенсивность спектров, которая с VIII фракции перекрывает область поглощения алкилбензолов. Это связано с появлением во фракциях нафталиновых углеводородов. Пикратным методом выделить их не удалось. Тогда были сняты спектры фракций с IV—IX в длинноволновой области (3000—3300 Å) (см. рис. 2). Максимумы (3090; 3140 Å и 3050; 3115; 3190 Å) соответственно указывают на присутствие α- и β-метилнафталинов.

Спектр IX фракции имеет ярко выраженный максимум 3185 Å. По температуре кипения в этой фракции возможно содержание этил- и диметилнафталинов. Отсутствие поглощения в области 3200—3250 Å и интенсивное поглощение в указанной выше области свидетельствует о наличии только этилнафталинов.

Дегидрирование второй керосиновой фракции с константами: т. кип. 233—300°,  $d_4^{20}$  0,8220,  $n_D^{20}$  1,4503, т. заст. —58° в количестве 490 г проводилось при аналогичных условиях. Выход вторичной ароматики 15%. Для более тщательного отделения ароматических углеводородов от образовавшихся непредельных и углеводородов ряда бензола от нафталиновых углеводородов вторичные ароматические углеводороды были разделены адсорбцией на силикагеле (табл. 2).

Таблица 1

Свойства ароматических фракций, полученных в результате разгонки на колонке

Фрак-ции	Т. кип. в °С при 22 мм	Т. кип. в °С при 760 мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
I	95—104	197—210	0,8630	1,4870
II	104—109,5	210—217	0,8632	1,4870
III	109,5—111	217—220	0,8636	1,4885
IV	111—115,5	220—226	0,8686	1,4912
V	115,5—118,5	226—230	0,8722	1,4940
VI	118,5—120,5	230—232	0,8774	1,4946
VII	120,5—122,5	232—234	0,8736	1,4942
VIII	122,5—125,5	234—238	0,8757	1,4943
IX	125,5—128,5	238—243	0,8801	1,4670

Первые три фракции, состоящие в основном из непредельных углеводородов (йодное число 130), не исследовались.

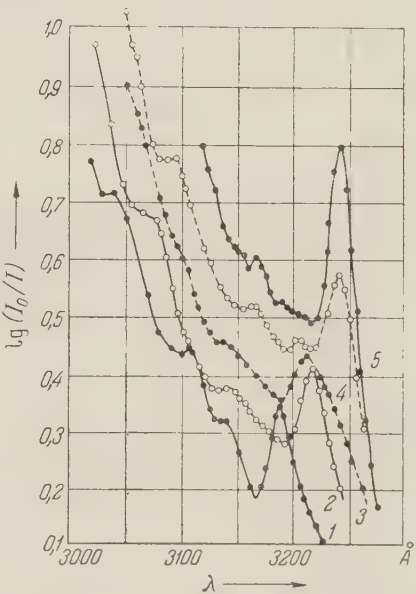


Рис. 3. Спектры поглощения фракций, содержащих гомологи нафталина. 1—239—250°; 2—250—253°; 3—253—269°; 4—269—281°; 5—281—287°

Таблица 2

Коэффициенты преломления ароматических фракций, полученных в результате адсорбции на силикагеле

Фрак-ции	$n_D^{20}$	Выход в г	Фрак-ции	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
I	1,4619	1,7	X	1,5128	—
II	1,4665	6,1	XI	1,5320	—
III	1,4680	6,1	XII	1,5558	1,9527
IV	1,4790	5,4	XIII	1,5628	0,9630
V	1,4834	5,7	XIV	1,5763	0,9921
VI	1,4880	5,5	XV	1,5868	0,9953
VII	1,4910	7,1			
VIII	1,4950	6,7			
XI	1,4950	5,9			

Коэффициенты преломления следующих шести фракций соответствуют константам моноциклической ароматики. Повышение коэффициента преломления в X фракции происходит за счет появления нафталиновых углеводородов, которые во фракциях XII—XV составляют основную часть.

После деления ароматических углеводородов по типам они были подвергнуты делению по размерам молекул. С этой целью на колонке в 26 т.т. были

Таблица 3

Свойства ароматических фракций, полученных в результате разгонки на колонке

Фракции	Т. кип. в °С при 22 мм	Т. кип. в °С при 760 мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
I	115—126/15	236—250	0,8547	1,4811
II	126/15—130,5/14	250—259	0,8688	1,4841
III	130,5/14—136/13	259—269	0,8651	1,4876
IV	136/13—128/6	269—282	0,8676	1,4899
V	128—135,5/6	282—291	0,8740	1,4929
VI	135,5—137/6	291—294	0,8752	1,4930
VII	137—140,5/6	294—299	0,8766	1,4931

моноциклической ароматики, дана в табл. 3. Спектры их имеют отчетливые максимумы, приходящиеся на одни и те же длины волн: 2600, 2650; 2680; 2730 и 2780 Å ( $\lg \epsilon$  2,34; 2,36; 2,39; 2,36; 2,26; 2,15; общая интенсивность поглощения к последней фракции возрастает на 0,22), которые также совпадают по своему положению с максимумами вторичной ароматики первой керосиновой фракции.

В работе Института нефти АН СССР <sup>(3)</sup> делается предположение, что в принятых условиях дегидрирования гексаметиленовые углеводороды не претерпевают существенных изменений, и считают, что полученные ароматические углеводороды соответствуют нафтеновым углеводородам.

Принимая это во внимание и исходя из полученных данных о строении вторичных ароматических углеводородов бавлинского керосина, можно сделать вывод, что нафтеновые углеводороды ряда циклогексана во всем интервале кипения керосина имеют одинаковый тип замещения.

Что касается бициклической ароматики, то спектральный анализ фракций, полученных в результате разгонки с *n*-парафинами, обнаружил присутствие этил-, диметил- и триметилнафталинов (рис. 3). Таким образом, нафтенy ряда декалина в керосине бавлинской нефти представлены метилзамещенными гомологами от метил- до триметилдекалинов и этилдекалинами.

В заключение приносим благодарность академику Б. А. Арбузову за ценные указания по данному исследованию, а также зав. лаборатории нефти Казанского филиала АН СССР Р. А. Виробянцу за внимание к работе.

Химический институт  
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило  
18 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. А. Робинзон, О. Н. Гришина, ДАН, 106, 671 (1956). <sup>2</sup> Е. А. Робинзон и др., Изв. Казанск. филиала АН СССР, ОХН, 4, 93 (1957). <sup>3</sup> А. В. Топчиев и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 9, 1109. <sup>4</sup> М. М. Кусаков и др., Материалы X Всесоюз. совещ. по спектроскопии, Изд. Львовск. унив., 1957. <sup>5</sup> Н. Д. Зелинский, ЖРХО, 43, 1220 (1911). <sup>6</sup> М. Гордон, Усп. хим., 22, в. 8, 948 (1953). <sup>7</sup> W. Treibs, K. Krumholz, Ann. chem., 595, 208 (1955). <sup>8</sup> S. Landa, J. Romováček, H. Romováčková, Collection, 22, 1023 (1957). <sup>9</sup> A. S. Pfau, Pl. A. Plattner, Helv. Chim. Acta, 19, 870 (1936). <sup>10</sup> H. Pommer, Angew. Chem., 62, 281 (1950). <sup>11</sup> M. S. Norris, N. D. Coggeshal, Anal. Chem., 25, 183 (1953).

Л. А. КАЗИЦЫНА, Л. Л. ПОЛСТЯНКО, Н. Б. КУПЛЕТСКАЯ,  
Т. Н. ИГНАТОВИЧ и член-корреспондент АН СССР А. П. ТЕРЕНТЬЕВ

# ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АЛКИЛИМИНОВ О-ОКСИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При определении характера связи между металлом и атомами-донорами во внутрикомплексных соединениях пользуются сравнением спектров исходных аддендов и полученных внутрикомплексных соединений: сохранение характера спектра адденда во внутрикомплексном соединении служит указанием образования «ионной» связи; напротив, существенное изменение вида спектра исходного соединения в полученном комплексе приводит к заключению об образовании между металлом и атомами-донорами ковалентной связи <sup>(1)</sup>. При образовании «ионной» связи по величине сдвига полос поглощения внутрикомплексного соединения, принадлежащих адденду, судят о прочности образующейся связи <sup>(2)</sup>.

Объектом нашего исследования являются спектры поглощения внутрикомплексных соединений с такими аддендами как ацетилацетон, салициловый альдегид, о-оксиацетофенон, β-оксинафтаальдегид и их алкилимины <sup>(3)</sup>. Все перечисленные соединения образуют водородные связи различного характера и прочности.

Для выяснения изменений, вносимых в спектр указанных аддендов в результате образования водородной связи, нами были исследованы их электронные спектры в различных растворителях.

Для аддендов, содержащих в качестве атомов-доноров только кислород, образование водородной связи не вносит существенного изменения в характер спектра и проявляется лишь в некотором сдвиге основных полос по-

Таблица 1

Спектры поглощения алкилиминов и их эфиров в неполярных растворителях — изооктане и CCl<sub>4</sub> (в скобках)

Алкилимин	Карбонильные соединения						
	салициловый альдегид		метиловый эфир салицилового альдегида		$\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup>	o-оксиацетофенон	
	$V, \text{см}^{-1} \cdot 10^{-3}$	$\lg \varepsilon$	$V, \text{см}^{-1} \cdot 10^{-3}$	$\lg \varepsilon$		$V, \text{см}^{-1} \cdot 10^{-3}$	$\lg \varepsilon$
= NH *	не растворяется		(32,5)	(3,73)		(30,9)	(3,41)
= NCH <sub>3</sub>	31,0 39,6	3,49 3,95	32,6 40,4	3,65 4,15	1600		
= NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	30,7 38,8 39,6	3,61 4,11 4,08	32,4 40,8	3,79 4,45	1700	31,0 39,6	3,59 3,90
= NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	30,7 38,8 39,6	3,74 4,21 4,19	32,4 40,4	3,86 4,59	1700	31,0 39,5	3,65 3,95
= NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N =	(30,8)	(3,94)	(32,7)	(4,06)	1900		
= N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N =	(31,2)	(3,59)					

\* Анализ алкилиминов отвечает формулам: C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> <sup>(5)</sup>.



глощения в сторону длинных волн. Напротив, для таких аддендов как алкилимины салицилового альдегида и *о*-оксиацетофенона характерно появление новой полосы поглощения в области  $25000\text{ см}^{-1}$ , наличие и интенсивности которой определяются применяемыми растворителями. В инертных растворителях (изооктан, четыреххлористый углерод) спектры алкилиминов аналогичны спектрам кислородных соединений не только по характеру, но и по положению полос поглощения, и водородная связь в этом случае

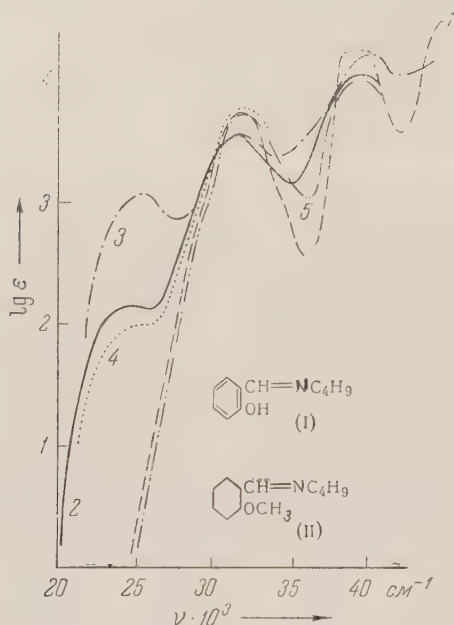


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 — (I) в изооктане, 2 — (I) в  $\text{CHCl}_3$ , 3 — (I) в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 4 — (I) в пиридине, 5 — (II) в  $\text{CHCl}_3$

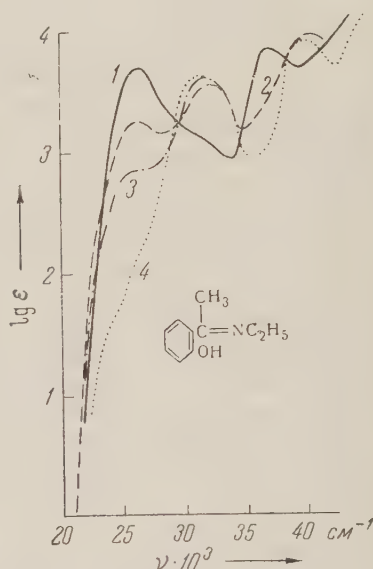


Рис. 2. Спектры поглощения: 1 — в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 2 — в  $\text{CHCl}_3$ , 3 — в пиридине, 4 — в изооктане

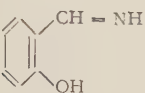
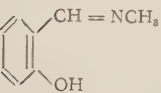
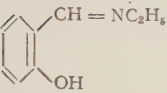
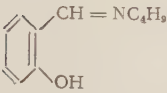
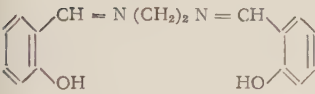
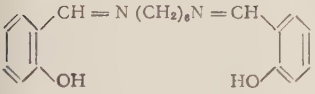
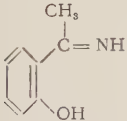
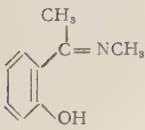
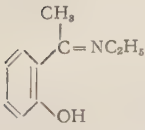
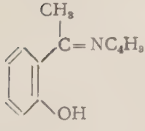
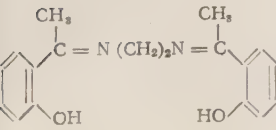
также проявляется как сдвиг в красную сторону основных полос поглощения на  $1500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  (табл. 1).

В результате исследования поглощения алкилиминов салицилового альдегида и *о*-оксиацетофенона в полярных растворителях (в которых проводится обычно исследование спектров поглощения внутрикомплексных соединений) выяснилось, что их спектры существенно отличаются от спектров в инертных растворителях и, следовательно, спектров кислородных соединений; в этом случае введение атома азота вызывает появление полосы поглощения в области  $25000\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой меняется в зависимости от характера полярного растворителя: наиболее интенсивна она в метиловом спирте ( $\lg \epsilon = 3,0\text{--}3,5$  для салицилиминов,  $\lg \epsilon = 3,25\text{--}3,9$  для алкилиминов *о*-оксиацетофенона); интенсивность ее снижается для растворов в хлороформе ( $\lg \epsilon = 1,9\text{--}2,5$  для алкилиминов салицилового альдегида и  $\lg \epsilon = 3,2\text{--}3,6$  для алкилиминов *о*-оксиацетофенона) и проявляется как перегиб в растворе пиридина ( $\lg \epsilon = 1,2\text{--}2,25$  для алкилиминов салицилового альдегида и  $\lg \epsilon = 2,6\text{--}3,1$  для алкилиминов *о*-оксиацетофенона) (табл. 2, рис. 1 и 2). На рисунках приведены спектры в различных растворителях только для одного представителя, так как спектры алкилиминов как салицилового альдегида, так и *о*-оксиацетофенона сходны между собой.

Из сравнения спектров алкилиминов салицилового альдегида и *о*-оксиацетофенона видно, что интенсивность полосы в области  $25000\text{ см}^{-1}$  для последнего соединения настолько велика, что она сливается с полосой в области  $31000\text{ см}^{-1}$ ; последняя отчетливо проявляется только в таких



Спектры поглощения алкилиминов салицилового альдегида и *o*-оксиацетофенона  
в полярных растворителях

Вещество	Растворитель					
	метилловый спирт		хлороформ		пиридин	
	$V \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-3}$	$\lg \varepsilon$	$V \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-3}$	$\lg \varepsilon$	$V \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-3}$	$\lg \varepsilon$
	25,0 31,7 39,2	2,99 3,11 3,72	24,0 31,2 38,1	1,89 3,75 4,18	24,6 31,1	1,20 3,54
	25,3 32,0 39,8	3,15 3,45 3,95	24,6 31,7 39,2	2,11 3,60 4,02	24,3 31,5	1,73 3,60
	25,3 31,7 36,3 40,0	3,23 3,38 3,51 3,83	25,0 31,7 39,2	2,51 4,06 4,65	24,3 31,5	1,80 3,52
	25,3 31,7 36,3 40,0	3,08 3,56 3,65 4,24	24,6 31,7 39,2	2,27 3,68 4,17	25,3 31,2	2,01 3,78
	25,0 31,7 39,2	3,20 3,92 4,37	25,0 31,7 38,9	2,04 3,69 4,08	24,3 31,2	1,81 3,99
	25,0 31,7 36,1 39,2	3,64 3,90 4,01 4,31	24,3 31,7 39,2	2,54 3,95 4,61	24,3 31,7	2,27 4,33
	25,5 37,0	3,56 3,89	25,0 31,2 39,2	3,60 4,47 4,29	24,8 31,4	3,13 3,35
	26,0 36,8	3,53 3,76	25,3 31,2 39,6	3,19 3,52 3,92	25,5 31,5	2,65 3,42
	25,8 36,5	3,70 3,89	25,1 31,1 39,6	3,27 3,56 3,99	25,5 31,0	2,87 3,60
	26,0 36,9	3,67 3,90	25,5 31,2 40,7	3,23 3,50 3,96	25,5 31,9	3,00 3,74
	25,3 31,5	3,79 3,88	25,0 31,0 39,6	3,00 3,90 4,38	перегиб обл. 25,00 31,1	2,5 3,91

растворителях как хлороформ или пиридин, для которых интенсивность полосы в области  $25\,000\text{ см}^{-1}$  сильно снижена. И только для этилендиимина *o*-оксиацетофенона все три полосы проявляются раздельно, очевидно, вследствие более высокой интенсивности полосы в области  $31\,000\text{ см}^{-1}$  (рис. 3).

В метиловых эфирах алкилиминов салицилового альдегида полоса в области  $25\,000\text{ см}^{-1}$  не проявляется и в полярных растворителях; также она отсутствует и в кислых растворах салицилаллиминов. Это говорит о том,

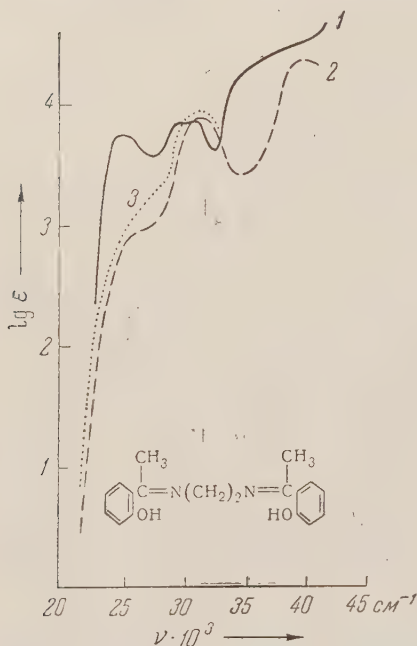


Рис. 3. Спектры поглощения: 1 — в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 2 — в  $\text{CHCl}_3$ , 3 — в пиридине

что причиной возникновения полосы в области  $25\,000\text{ см}^{-1}$  является взаимодействие между атомами водорода гидроксильной группы и неподеленной парой электронов атома азота, которое осуществляется только в полярных растворителях. Природа этого взаимодействия и причины, вызывающие появление характерной полосы в полярных растворителях, будут предметом последующих работ.

В результате проведенного исследования ясно, что непосредственное сравнение спектров таких аддендов как алкилимины салицилового альдегида и *o*-оксиацетофенона, со спектрами полученных из них внутрикомплексных соединений проводить не следует, если имеют дело со спектрами в полярных растворителях. В связи с тем, что внутрикомплексные соединения алкилиминов салицилового альдегида и *o*-оксиацетофенона, как правило, нерастворимы в инертных растворителях и спектры их приходится снимать в таких растворителях как хлороформ и спирт, то при определении характера связи следует вести сравнение со спектрами алкилиминов в неполярных растворителях; в случае «ионных» соединений определение относительной прочности целесообразно проводить по отношению к спектру метилового эфира соответствующего адденда в неполярных растворителях, т. е. по отношению к такому спектру, который не изменен под влиянием межмолекулярных или внутримолекулярных взаимодействий.

Поступило  
2 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

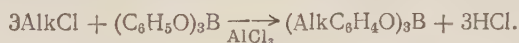
- <sup>1</sup> A. E. Martell, M. Calvin, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, N. Y., 1952, p. 220; H. A. McKenzie, D. P. Mellor, J. E. Mills, L. N. Short, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **78**, 70 (1944). <sup>2</sup> а) A. E. Martell, M. Calvin, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, N. Y., 1952, p. 223; б) K. Sone, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5207 (1953); в) K. J. Masaki, K. Sone, Nature, **166**, 998 (1950); г) J. E. Mills, D. P. Mellor, J. Am. Chem. Soc., **64**, 181 (1942); д) G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann, G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, **37**, 113 (1954); е) G. Schwarzenbach, G. Anderegg, R. Sallmann, Helv. Chim. Acta, **35**, 1794 (1952); ж) K. Sone, R. Krumholz, H. Stammreich, J. Am. Chem. Soc., **77**, 777 (1955). <sup>3</sup> а) Л. Л. Полстянко, Л. А. Казицына, А. П. Терентьев, Хим. наука и промышленность, **2**, 977 (1957); б) Л. А. Казицына, Б. В. Локшин, Л. Л. Полстянко, А. П. Терентьев, Вестн. Моск. унив., № 6, 207 (1958). <sup>4</sup> R. A. Morton, A. L. Stubbs, J. Chem. Soc., **1940**, 1347. <sup>5</sup> A. Hantsch, Ber., **39**, 3091 (1906).

В. К. КУСКОВ и Т. А. БУРЦЕВА

## ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛФЕНОЛОВ АЛКИЛИРОВАНИЕМ ТРИФЕНИЛБОРАТА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 26 XII 1958)

Алкилирование фенола галоидными алкилами по Фриделю — Крафтсу протекает без затруднений только с реакционноспособными третичными галоидными алкилами. Первичные и вторичные галоидные алкилы реагируют хуже, причем нужны молекулярные количества хлористого алюминия <sup>(1)</sup> и в качестве примесей неизбежно получают алкилфениловые эфиры. Известно <sup>(2)</sup>, что при нагревании хлористый алюминий реагирует с фенолом с образованием дихлоралюминийфенолята  $C_6H_5OAlCl_2$ , что, вероятно, осложняет алкилирование. Ранее было найдено, что трифенилборат можно ацетилировать в присутствии хлористого алюминия, получая в конечном итоге орто- и пара-оксиацетофеноны <sup>(3)</sup>. Мы установили в настоящей работе, что трифенилборат легко алкилируется галоидными алкилами в присутствии каталитических количеств хлористого алюминия по уравнению:



Однако не обязательно алкилируются все три фенильные группы. Мы всегда получали кроме алкилфенолов диалкилфенолы и фенол. Алкилфениловых эфиров при этом не получается — все полученные продукты растворяются в 10%-м NaOH. Реакция протекает успешно в обычных для алкилирования по Фриделю — Крафтсу условиях. По окончании алкилирования смесь выливали в воду со льдом, причем происходил гидролиз хлористого алюминия и арилборатов. Алкилфенолы экстрагировали бензолом и очищали перегонкой.

При этом преимущественно получают пара-замещенные алкилфенолы и протекает обычная для алкилирования по Фриделю — Крафтсу изомеризация алкила из первичного во вторичный.

### Экспериментальная часть \*

**Синтез этилфенолов.** Реакция проводилась в колбе с мешалкой, термометром и восьмишариковым обратным холодильником с хлорлапцевой трубкой. Загружали 14,5 г (0,05 г-мол.) трифенилбората и 18 г (0,17 г-мол.) бромистого этила и нагревали на бане до получения гомогенного раствора. Затем за 3—4 час. в 6 приемов вносили 4 г (0,03 г-мол.) ежевозогнанного хлористого алюминия; кипятили смесь на сетке. При этом быстро начинал выделяться бромистый водород. Перед внесением хлористого алюминия смесь охлаждали во избежание потерь бромистого этила. Затем нагревали до прекращения выделения бромистого водорода, что практически достигалось через 7—8 час. после начала реакции. Температура смеси постепенно поднималась до 110°.

\* Участвовал Б. Н. Евплов.

Смесь охлаждали и выливали в 150 мл воды со льдом. Добавляли 60 мл бензола, отделяли и экстрагировали водный слой 40 мл эфира. Вытяжки смешивали, сушили сернистым магнием 12 час., отгоняли растворитель перегоняли. Получено 2,7 г фракции 180—200° непрореагировавшего фенола с примесью 10,3 г этилфенолов — 56% от теории смеси этилфенолов т. кип. 200—220°, и 2,6 г полиэтилфенолов, т. кип. 220—240°. С учетом обратного фенола выход этилфенолов 70%.

Смесь, полученную в нескольких опытах, разгоняли в вакууме 4 раза на колонке Видмера высотой 30 см, выделяя фракцию *o*-изомера (207—209°) и *n*-изомера (217—220°). Из *o*-этилфенола получена с хлоруксусной кислотой (*o*-этил) феноксиуксусная кислота, т. пл. 138° (по литературным данным 137° (4)). Далее из полученного *o*-этилфенола приготовили (*o*-этил) фенолят алюминия и из него, по Кускову и Юрьевой (3), ацилирование хлористым ацетилем получен 4-окси-3-этилацетофенон, т. пл. 83°, семикарбазон (т. пл. 128°) и 2-окси-3-этилацетофенон; семикарбазон, т. пл. 144°, дает фиолетовую окраску с хлорным железом, соответственно литературным данным (5). Из пары-этилфенола получен бромированием по Яннашу 2,6-дибром-4-этилфенол, т. пл. 116—117°, соответственно литературным данным (6). Аналогично получали и другие алкилфенолы, всегда смесь орто- и пара-изомеров (см. табл. 1). Трифенилбората всегда брали 14,5 г (0,05 г-мол), а галоидного алкила 0,15 г-мол.

Таблица 1

Получение фенолов алкилированием трифенилбората галоидными алкилами

№№ п.п.	Галоидный алкил	Хлористый алюминий, г	Условия реакции		Полученный продукт	Выход			Т. кип., °С
			время, часы	т-ра, °С		в граммах	% теории на фенол		
							загружен.	прореагировавш.	
1	Бромистый этил	4	8	до 110	Этилфенолы	10,3	56	70	200—220
					Диэтилфенолы	2,6	11,5	14	220—240
2	Бромистый пропил	4	7	до 110	Изопропилфенолы	11	54	74	205—230
					Диизопропилфенолы	2,2	11,5	15,5	230—250
3	Бромистый бутил	1,4	6	до 80	Втор.-бутилфенолы	10,5	47	70	220—252
					Дибутилфенолы	2,3	10	15	252—275
4	Хлористый бутил	1,4	6	до 80	Втор.-бутилфенолы	12,0	53	72	220—252
					Дибутилфенолы	3,0	13	18	252—275
5	Хлористый изоамин	2,8	6	120	Изоамилфенолы	6,3	24	58	100—130/7 мм
					Диизоамилфенолы	1,2	4,5	11	130—170/7 мм
6	2-хлороктан	1,4	8	100	Октилфенолы	14,9	42	66	100—150/3 мм
					Диоктилфенолы	3,2	9	14	150—190/3 мм

Изопропилфенолы перегоняли на колонке Видмера, как и этилфенолы. Получено 20% орто-изопропилфенола, т. кип. 211—214°; получена орто-изопропилфеноксиуксусная кислота, т. пл. 131°. Получено также 70% пара-изопропилфенола, 219—222°; пара-изопропилфеноксиуксусная кислота, т. пл. 80°. Константы соответствуют литературным данным (7). Оставшиеся 10% — промежуточная фракция, смесь изомеров.

Аналогичной перегонкой в вакууме бутилфенолов получено 95% пара-втор.-бутилфенола, т. кип. 240—242°,  $d_4^{20}$  0,9775,  $n_D^{20}$  1,5206; 2% орто-втор.-бутилфенола, т. кип. 101—103° при 10 мм, и фенилуретан, т. пл. 86°, соответственно литературным данным (8, 9).

Изоамилфенолы представляют собой смесь изомеров, полностью растворимую в 10%-м NaOH. Т. кип. близка к описанным в литературе (9, 10).



Практически предложенным методом можно получать различные фенолы, не содержащие нефенольных примесей (продуктов, нерастворимых щелочах).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
16 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. П. Цукерваник, В. Д. Тамбовцева, Зап. Среднеаз. унив., **2**, 221 (1938). <sup>2</sup> I. F. Norris, B. M. Sturgis, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1413 (1939); G. Sandulesco, A. Girard, Bull. Soc. chim., **47**, 1300 (1939). В. К. Кусков, Л. П. Юрьева, ДАН, **109**, № 2, 319 (1956). <sup>4</sup> A. I. Kolka, P. Napolitano, G. G. Eске, J. Organ. Chem., **21**, 712 (1956). <sup>5</sup> K. W. Roemund, H. Schulz, Arch. Pharmazie, **265**, 308 (1927); Chem. Abstr., **1927**, 1974. P. Iannasch, Ber., **32**, 2390 (1889). <sup>7</sup> G. Baddeley, I. Plant, J. Chem. Soc., **1943**, 525. <sup>8</sup> C. F. Kolsh, J. Am. Chem. Soc., **53**, 304 (1931). <sup>9</sup> С. Г. Мельяновичка, И. П. Цукерваник, ЖОХ, **28**, 2032 (1958). <sup>10</sup> R. Stroh, Seydel, W. Hahn, Angew. Chem., **69**, 699 (1957). <sup>11</sup> Н. Назарова, ЖОХ, **1336** (1938).

Б. И. ЛОСЕВ и Э. А. БЫЛЫНА

## ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ИСКОПАЕМЫХ УГЛЯХ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 25 XI 1958)

В 1953 году Кастелем (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) в тонких слоях графита было обнаружено явление парамагнитного резонанса (ПР). В 1954 году рядом исследователей установлено наличие ПР в других углеродсодержащих веществах (в активированном древесном угле, в обугленных органических остатках и т. д.). Никто из которых исследователи (<sup>6-10</sup>) обнаружили отчетливый аналогичный эффект в ископаемом угле и в карбонизированных продуктах.



Рис. 1. Парамагнитный резонанс угля (абсорбция 30 ед.  $\sim 2,5 \cdot 10^{10}$  свободных радикалов на грамм)

Ингрэм и сотрудники (<sup>6</sup>) использовали это свойство ископаемых углей для определения числа свободных радикалов на грамм угля как функции степени метаморфизма (рис. 1). Определение числа свободных радикалов проводилось путем сравнения с абсорбированным дифинилтринитрофинилпиридином.

Число свободных радикалов в углях различных стадий метаморфизма изменялось приблизительно в диапазоне  $0,5 \cdot 10 - 3 \cdot 10$  на грамм, т. е. один свободный радикал приходится на  $1500-4000$  атомов углерода.

Этими работами Ингрэм подтверждает взгляды Беннета с сотрудниками (<sup>9</sup>) на то, что свободные радикалы не являются электронами проводимости, которые ответственны за парамагнитный резонанс.

Н. С. Гарифьяновым и Б. М. Козыревым в антрацитах был обнаружен легко измеримый парамагнитный резонанс очень узкой резонансной линией. При этом вид кривых поглощения оказался сильно зависящим от формы образцов и от частоты осциллирующего магнитного поля. Эффективный  $g$ -фактор линии поглощения в антраците был определен методом ядерного резонанса при частоте  $9450$  мГц. С оказался равным  $2,004 \pm 0,002$ .

Парамагнитный резонанс был обнаружен этими же авторами в камennom угле, древесном угле, гудроне, карболите и каучуке. Из названных веществ наиболее интенсивный эффект был обнаружен в гудроне и карболите. При  $90^\circ$  К слабый ПР был найден в образцах нефти Павлинского месторождения (Татария). Эффективный  $g$ -фактор для всех названных веществ оказался равным  $2,004 \pm 0,002$ . Обнаружено, что интенсивность эффекта во всех случаях возрастает при охлаждении до температур жидкого воздуха приблизительно в 3 раза как у свободного радикала (который является эталоном), так и у антрацита.

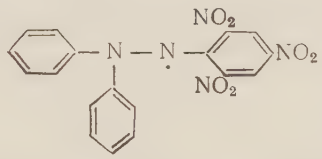
Согласованность в величине  $g$ -факторов и одинаковая температурная зависимость интенсивности ПР дают возможность авторам сделать вероятное предположение, что во всех случаях ПР обязан свободным радикалам и «разорванным связям» между атомами углерода.

В настоящей работе нами были произведены измерения парамагнитного резонанса в ряде ископаемых углей по степени их метаморфизма (табл. 1). Был подвергнут исследованию и эстонский торф, но в нем явлений ПР не было обнаружено.

Т а б л и ц а 1

Марка угля	Месторождения Донбасса	С в %	Концентрация свободных радикалов
Длиннопламенный (Д)	Доброполье	76,36	$1 \cdot 10^{17}$
Газовый (Г)	Доброполье	82,29	$3 \cdot 10^{17}$
Паровично-жирный (ПЖ)	Никитовка	85,32	$4,0 \cdot 10^{17}$
Коксовый (К)	Авдаково	87,48	$4,7 \cdot 10^{17}$
Паровично-сжигающийся (ПС)	Чумаково	88,52	$5,3 \cdot 10^{17}$
Тощий (Т)	Чумаково	89,43	$7,2 \cdot 10^{17}$
Антрацит (А)	Чумаково	90,53	$1,0 \cdot 10^{18}$

В виде градуированного вещества был выбран дифинилпикрилгидразин (ДПГ)



Он обладает  $g$ -фактором  $2,003 \pm 0,001$  на частоте 9450 Мгц, что хорошо согласуется с данными других авторов <sup>(12)</sup>. Измерения ископаемых углей производились при той же частоте и при температуре 22° С на установке с чувствительностью  $5 \cdot 10^{15}$  атомов. Образцы хранили в хороших бюксах, а перед определением быстро растирали в агатовой ступке, помещали в пробирку из молибденового стекла и производили измерения. Во всех образцах был обнаружен легко измеримый эффект (кроме торфа).

Эффективный  $g$ -фактор линий поглощения во всех случаях был определен методом ядерного резонанса при частоте 9450 Мгц. Он оказался равным  $2,003 \pm \pm 0,001$ .

Примерная концентрация «свободных радикалов» была подсчитана путем сравнения линий поглощения с эталонным образцом, содержащим 1% ДПГ. Несомненно, относительно эталонного образца эти концентрации для каждого угля приблизительно, но относительно друг друга точность этих концентраций лежит в пределах  $\pm 10\%$ .

На рис. 2 дана кривая концентрации «свободных радикалов» в зависимости от степени метаморфизма углей, которая хорошо согласуется с данными, полученными Ингрэмом и сотрудниками.

В настоящее время ряд исследователей как в Советском Союзе, так и за рубежом <sup>(13-19)</sup>, пришли к выводу, что строение молекулярных соединений угольного вещества представляет собой конденсированное ароматическое ядро с присоединенными к нему боковыми цепями, так называемой «бахромой». Степень конденсированности ядер увеличивается в процессе метаморфизма, а число боковых цепей уменьшается. Основываясь на этом, авторы настоящей статьи склонны согласиться с Ингрэмом: по нашему

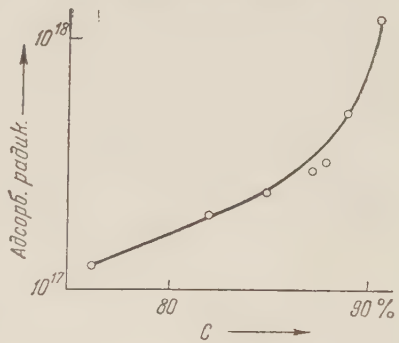


Рис. 2. Парамагнитный резонанс углей

мнению, концентрация свободных радикалов является не только функцией степени метаморфизма, но и функцией конденсированности ароматических колец. Что представляет собой эта функция — покажут дальнейшие исследования.

Поступило  
25 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> I. G. Castle, Phys. Rev., **92**, 1063 (1953). <sup>2</sup> I. G. Castle, Phys. Rev., **95**, 846 (1954). <sup>3</sup> F. R. Henning, B. Smaller et al., Phys. Rev., **95**, 1088 (1954). <sup>4</sup> J. E. Ingram, I. M. Bennet, Phil. Mag., **45**, 545 (1954). <sup>5</sup> J. E. Ingram, I. M. Tapley, Phil. Mag., **42**, 1221 (1954). <sup>6</sup> J. E. Ingram, I. M. Tapley et al., Nature, **174**, 797 (1954). <sup>7</sup> A. Etienne, I. Vebersfeld, J. Chem. Phys., **51**, 328 (1954). <sup>8</sup> I. Vebersfeld, A. Etienne, I. Combrison, Nature, **174**, 614 (1954). <sup>9</sup> I. E. Bennet, J. E. Ingram, I. M. Topley, Rep. Bristol. Confer. Defects in Solid State, 1954. <sup>10</sup> G. R. Henning, B. Smaller, E. L. Yasaitis, Phys. Rev., **95**, 1088 (1954). <sup>11</sup> Н. С. Гарифьянов, Б. И. Козырев, ЖЭТФ, **30**, 2 (1956). <sup>12</sup> T. L. Chu, E. Rake et al., Phys. Rev., **57**, 504 (1953). <sup>13</sup> К. И. Говард, Химия твердого топлива, Сборн. I, ИЛ, 1951. <sup>14</sup> В. И. Забавин, Изв. АН СССР, ОТН, № 5, 27 (1941). <sup>15</sup> С. Г. Аронов, ЖПХ, № 9, 927 (1952). <sup>16</sup> I. G. C. Dryden, Fuel, **32**, 199 (1953). <sup>17</sup> D. W. van Krevelen, Brennstoff-Chemie, **35**, 289 (1954). <sup>18</sup> W. K. Ruston, Fuel, **26**, 74 (1947). <sup>19</sup> В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, ОТН, № 9 (1957); ДАН, **86**, 759 (1952); Изв. АН СССР, ОТН, № 10 (1953).



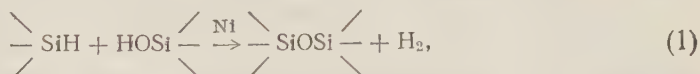
Н. Ф. ОРЛОВ и Б. Н. ДОЛГОВ

# НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОРГАНОСИЛОКСАНОВ

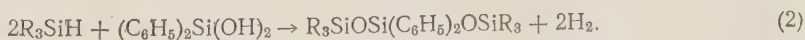
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 7 XII 1958)

Основным методом синтеза органосилоксанов, наиболее обширного и важного в практическом отношении класса кремнеорганических соединений, является метод гидролиза. Этот метод, наряду с несомненными достоинствами, страдает рядом существенных недостатков, среди которых необходимо отметить трудность получения соединений с определенным чередованием радикалов вследствие возможности конденсации одинаковых молекул, содержащих группы SiOH, между собою. С целью получения молекул с определенным строением в последнее время появился ряд работ, в которых описан синтез органосилоксанов методами каталитического перераспределения (<sup>1-5</sup>), гетерофункциональной конденсации (<sup>1, 6-10</sup>) и расцепления органосилоксанов органогалогенсиланами (<sup>11</sup>). Почти все указанные методы являются многостадийными и в ряде случаев дают недостаточно высокие выходы. Последнее обстоятельство обусловлено побочными реакциями, которые вызываются как выделяющимися реакционноактивными продуктами (HCl, CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>COCl и т. д.), так и применяемыми катализаторами (FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и т. д.). Наиболее высокие выходы дает реакция триорганосиланолята натрия с алкилгалогенсиланами (<sup>8, 9</sup>). Однако необходимость предварительного приготовления триорганосиланолята натрия и многостадийность реакции снижает ценность этого метода.

В настоящей работе нами предлагаются новые, простые и удобные методы синтеза органосилоксанов определенной структуры. Эти методы основаны на реакциях каталитической дегидроконденсации органосиланов, содержащих связи Si — H, с органосиланолами и водой в присутствии коллоидного никеля. Первая реакция, протекающая по схеме:



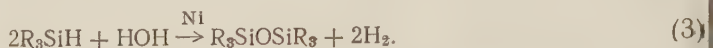
может быть использована как для получения мономеров и, в особенности, несимметричных органодинсилоксанов, так и для получения полимерных органосилоксанов. Ввиду того что механизм бифункциональной конденсации исключает взаимодействие одинаковых групп между собою, а применяемый катализатор не способствует каким-либо побочным реакциям, выход целевого продукта достигает 80—90%. В условиях опытов, в случае использования триорганосиланолов, реакция конденсации их в гексаорганодисилоксаны практически не имеет места. При исследовании реакции дигенилсиландиола с избытком триалкилсилана количество водорода, выделившегося при реакции, превышало теоретически вычисленные по уравнению:



В продуктах реакции, наряду с октаорганотрисилоксаном, получена инжектирующая фракция, которая по физико-химическим константам и данным химического и спектрального анализов соответствовала гексаалкилдисилоксану с радикалами исходного триалкилсилана.

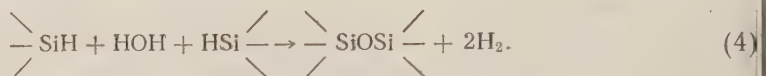
Нам казалось вероятным, что образование гексаалкилдисилоксанов в процессе реакции может происходить в результате взаимодействия триалкилсилана с водой, образующейся при частичной дегидратации дифенилсиландиола.

Действительно, при изучении взаимодействия триорганосиланов с водой оказалось, что они легко реагируют в присутствии коллоидного никеля с образованием гексаорганодисилоксана по схеме:



Полученные результаты привели нас к открытию второго метода синтеза органосилоксанов, исходя из органосиланов, содержащих связи Si—H.

В общем виде реакция (3) может быть выражена схемой:



Эта реакция может быть распространена на получение как мономерных, так и полимерных органосилоксанов. В отличие от ранее описанных методов получения гексаорганодисилоксанов взаимодействием триалкилсиланов с серным ангидридом<sup>(12)</sup>, красной окисью ртути<sup>(13)</sup> или серной кислотой в присутствии солей ртути<sup>(14)</sup>, реакция триорганосиланов с водой в присутствии никеля является более удобной и дает более высокие выходы. Кроме того, в реакции (4) могут быть использованы арилсиланы, что было невозможно сделать при применении серной кислоты ввиду ее дезариллирующего действия<sup>(15)</sup>. Течение реакции по схеме (1) и (4) легко контролируется по объему выделившегося водорода. Скорость реакции может легко регулироваться как количеством катализатора, так и температурой реакционной среды. Реакции могут осуществляться как в растворителях (бензол, толуол, петролейный эфир и т. п.), так и в их отсутствие<sup>(16)</sup>.

### Экспериментальная часть

Реакции проводились в двугорлых, круглодонных колбах емкости 100 мл, снабженных обратным холодильником и термометром. Верхний конец холодильника через склянку Тищенко с серной кислотой соединялся с газометром для собирания водорода. Синтезы осуществлялись путем нагревания смеси органосилана с органосиланолом или водой в присутствии коллоидного никеля до прекращения выделения водорода. После окончания реакции реакционная смесь фильтровалась и подвергалась фракционированной перегонке. Свойства полученных органосилоксанов представлены в табл. 1. Некоторые характерные синтезы приведены ниже:

**Синтез метилдиэтилтрифенилдисилоксана.** Смесь 10,2 г (0,10 г-моля) метилдиэтилсилана, 18,0 г (0,065 г-моля) трифенилсиланола, 20 мл бензола и 0,001 г катализатора, приготовленного предварительно из  $NiCl_2$  и триэтилсилана, нагревалась в течение 7 часов. За это время выделилось 1,5 л водорода. После фильтрования и отгонки растворителя и избытка метилдиэтилсилана реакционная смесь подвергнута фракционированной вакуумной перегонке. Получено 21,0 г (86,0%) метилдиэтилтрифенилдисилоксана с константами, указанными в табл. 1.

**Синтез бис-(метилдиэтилсилокси)дифенилсилана.** 22,5 г (0,2 г-моля) метилдиэтилсилана и 8,6 (0,04 г-моля) дифенилсиландиола, 50 мл гексана в присутствии ~0,001 г Ni нагревались в течение 8 часов до температуры кипения растворителя. За это время выделилось 3,5 л водорода. После отгонки растворителя и избытка метилдиэтилсилана было получено 8,0 г тетраэтилдиметилдисилоксана с т. кип. 190—194° (760 мм). При перегонке остатка в вакууме выделено 8,5 г фракции

## Органосилоксаны

№ п/п	Соединение	Т. кип., °С	Р, мм рт. ст.	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	MRD		Выход, %	Анализ				Получено по схеме		
						$n_D^{20}$	MRD		C		H				
							выч.		найд.	выч.	найд.	выч.		найд.	
1	$\text{CH}_3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiOSi} (\text{C}_2\text{H}_5)_3$	208—209	763	0,8323	1,4240	71,47	71,28	72,0	56,81	56,66; 56,68	12,13	12,02; 12,20	24,16	24,72; 24,72	1
2	$\text{CH}_3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiOSi} (\text{C}_6\text{H}_5)_3^*$	212	5	1,0304	1,5580	117,64	117,84	86,0	73,34	73,31; 73,58	7,49	7,39; 7,39	14,91	15,19; 15,31	1
3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi} (\text{C}_6\text{H}_5)_3^*$	205	2	1,0275	1,5581	122,27	122,59	74,3	73,78	74,00; 73,89	7,74	7,80; 7,93	14,38	14,71; 14,48	1
4	$\text{CH}_3 (n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiOSi} (\text{C}_6\text{H}_5)_3^*$	207	3,5	1,0123	1,5500	126,90	127,35	80,0	74,17	74,42; 74,19	7,97	8,09; 8,00	13,88	13,99; 14,07	1
5	$\text{C}_2\text{H}_5 (n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiOSi} (\text{C}_6\text{H}_5)_3^*$	208	2,5	1,0118	1,5490	131,53	131,63	78,3	74,57	74,74; 74,89	8,18	8,32; 8,47	13,42	13,95; 14,08	1
6	$[\text{CH}_3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_2\text{Si} (\text{C}_6\text{H}_5)_2^*$	185	3	0,9704	1,4930	125,24	124,81	48,0	63,39	62,94; 63,00	8,71	8,59; 8,88	20,22	20,20; 20,25	2
7	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}]_2\text{Si} (\text{C}_6\text{H}_5)_2^*$	194	3	0,9768	1,5012	134,26	134,21	76,0	64,80	64,77; 64,80	9,06	9,17; 9,09	18,94	18,51; 18,77	2
8	$[\text{CH}_3 (n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiO}]_2\text{Si} (\text{C}_6\text{H}_5)_2^*$	190	2,5	0,9762	1,5024	144,24	143,04	73,5	66,04	65,97; 64,98	9,38	9,45; 9,39	17,81	17,51; 17,67	2
9	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi} (\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{O}]$	172	4	0,9064	1,4390	131,9	131,04	71,2	53,26	53,18; 53,27	11,17	11,09; 11,14	24,91	25,16; 25,06	1
10	$\text{CH}_3 (n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiOSi} (n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CH}_3$	99	4	0,8249	1,4285	85,96	85,72	74,0**	61,23	61,49; 61,65	12,48	12,62; 12,44	20,38	20,12; 20,05	4
11	$\text{CH}_3 (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSi} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	203	6	т. пл. 49	1,5848	—	—	83,0	76,04	75,85; 75,99	6,38	6,49; 6,59	13,68	14,28; 14,08	4
12	$\text{CH}_3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiOSi} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	192	760	0,8212	1,4185	66,96	67,11	**	—	—	—	—	—	—	4
13	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi} (\text{C}_2\text{H}_5)_3$	233	760	0,8457	1,4330	75,98	75,76	92,5**	—	—	—	—	—	—	4

9\*

\* Соединения 2—8 синтезированы и охарактеризованы впервые.

\*\* Соединения получены также в качестве побочных продуктов при реакции по схеме (2).



с т. кип. 176—181° (3 мм). После вторичной перегонки оба вещества обладали константами, представленными в табл. 1.

Синтез декаэтилтетрасилоксана. 19,0 г (0,1 г-моля) тетраэтилдисилоксана, 26,4 г (0,2 г-моля) триэтилсиланола и 0,01 г катализатора нагревали в течение 30 мин., за это время выделилось 4,8 л водорода. Смесь была разогнана из колбы с елочным дефлегматором. Выделено 36,0 г жидкости с т. кип. 120—175° (2 мм). Вторичная фракционированная перегонка позволила выделить 32,0 г (71,2%) декаэтилтетрасилоксана, физико-химические константы и данные анализа которого даны в табл. 1.

Реакция метилдифенилсилана с водой. 20,0 г (0,1 г-моля) метилдифенилсилана и 0,02 г хлористого никеля нагревали в течение 10 мин. до образования коллоидного никеля. Смесь охлаждали и в нее добавляли 30 мл толуола и 1,8 мл воды. После нагревания реакционной смеси в течение 4 часов выделилось 2,3 л водорода.

При фракционированной вакуумной перегонке реакционной смеси получено 17,0 (83,0%) тетрафенилдиметилдисилоксана с т. кип. 200—203° (6 мм),  $n_D^{20}$  1,5848 (переохлажден). При стоянии все вещество закристаллизовалось. Перекристаллизованные из диоксанацетоновой смеси кристаллы имели т. пл. 49,0°.

Институт химии силикатов  
Академии наук СССР

Поступило  
4 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. H. Daudt, J. F. Hyde, J. Am. Chem. Soc., **74**, 386 (1952);  
<sup>2</sup> M. M. Sprung, D. F. Wilcock, Ам. пат. 2483158 (1949); Chem. Abstr., **44**, 2011 (1950). <sup>3</sup> J. T. Goodwin, Брит. пат. 671140 (1952); Chem. Abstr., **46**, 10694 (1952).  
<sup>4</sup> W. I. Patnode, Ам. пат. 2469888 (1949); Chem. Abstr., **43**, 6220 (1949).  
<sup>5</sup> W. H. Daudt, Ам. пат. 2444555 (1948); Chem. Abstr., **42**, 7317 (1948). <sup>6</sup> M. Kumada, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., **55**, 752 (1952); Chem. Abstr., **49**, 299 (1955). <sup>7</sup> C. J. Gullissen, A. Gansberg, Ind. chim. Belge, **17**, 481 (1952).  
<sup>8</sup> L. H. Sommer, L. Green, F. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3253 (1949).  
<sup>9</sup> J. F. Hyde et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5615 (1953). <sup>10</sup> К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Е. Н. Хрусталева, ЖОХ, **26**, 1102 (1956). <sup>11</sup> М. Г. Воронков, Л. М. Чудесова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1415, авт. св. 112637 (1958).  
<sup>12</sup> H. W. Post, Silicones and other organic Silicon Compounds, N. Y., 1949, p. 34.  
<sup>13</sup> С. Нерман, пат. ФРГ 941286 (1956), РЖХим, 64816 (1957). <sup>14</sup> М. Г. Воронков, авт. св. 110968 (1958). <sup>15</sup> W. E. Evison, F. C. Kipping, J. Chem. Soc., **1931**, 2774. <sup>16</sup> Н. Ф. Орлов, авт. заявки №№ 594006/23, 612284/23 (1958).



Н. Е. ПОДКЛЕТНОВ

## ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЦИКЛОГЕКСАНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ САХАЛИНА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 13 XI 1958)

В предыдущем сообщении <sup>(1)</sup> приведены результаты исследования индивидуальных ароматических углеводородов бензиновых фракций, выкипающих до 175°, трех промышленных нефтяных месторождений северо-восточной части Сахалина, а именно Восточного Эхаби (пласт 29), Эхаби (пласт 13) и Паромая (пласт 5).

В настоящем сообщении приводятся данные о составе циклогексановых углеводородов этих же бензиновых фракций, полученные по комбинированному методу Г. С. Ландсберга и Б. А. Казанского с сотр. <sup>(2)</sup>. Погоны 50—100°, 100—128°, 128—150° и 150—175°, из которых ароматические углеводороды предварительно удалялись хроматографической адсорбцией на силикагеле, были объединены и подвергнуты аналитическому дегидрированию. Катализатором служил платинированный уголь, приготовленный по И. А. Мусаеву и Г. Д. Гальперну <sup>(4)</sup>, с добавкой железа, предложенной Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ <sup>(3)</sup>. При температуре 300—305° и объемной скорости 0,9 циклогексан превращался над этим катализатором в продукт с показателем преломления ( $n_D^{20}$ ) 1,5001. Фракции дегидрировались при этой же температуре за два пропускания; первое проводилось с объемной скоростью 0,9, второе — 0,5.

Выделенные из катализаторов ароматические углеводороды вторичного происхождения разделялись на узкие фракции на ректификационной колонке эффективно в 50 т. т., и исследовались с помощью спектров комбинационного рассеяния. Большинство спектров комбинационного рассеяния заимствовано из работы Г. С. Ландсберга с сотр. <sup>(5)</sup>.

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Найдено, что бензиновые погоны, отобранные до 175°, содержат 11,18% циклогексановых углеводородов в случае нефти Восточного Эхаби, 15,0% — Эхаби и 18,20% — нефти Паромая. Всего идентифицировано в нефти Восточного Эхаби 10 углеводородов и в нефти Эхаби и Паромая по 15 углеводородов. Кроме того, в каждой нефти найдено 5 групп углеводородов, охарактеризованных типом алкильного замещения. Полученные результаты, как и данные о 25 бензинах нефтяных месторождений Советского Союза <sup>(6)</sup>, свидетельствуют о большой неравномерности в содержании индивидуальных шестичленных циклогексанов и значительном преобладании одно- и двузамещенных циклогексана.

В максимальном количестве в исследованных нефтях найдены: метилциклогексан, циклогексан, этилциклогексан, 1,3- и 1,2-диметилциклогексаны. Эти 5 углеводородов составили: в случае нефти Восточного Эхаби 9,6%, Эхаби — 64,0% и Паромая 74,2% (считая на сумму дегидрируемых циклогексановых). Идентифицированные углеводороды представлены, в основном, однокольчатыми соединениями с короткими неразветвленными боковыми цепями. Из бициклических соединений во всех трех нефтях присутствует пергидриндан, обнаруженный до этого в ромашкинском бензине (без количественной оценки) <sup>(7)</sup> и, в виде предположения, в небитдагском бензине (трансгидроиндан) <sup>(8)</sup>.

## Циклогексановые углеводороды бензинов до 175° нефтей Восточного Эхаби, Эхаби и Паромая

Углеводороды	Содержание, вес. %					
	на сумму циклогексановых			на бензин до 175°		
	Восточное Эхаби	Эхаби	Паромая	Восточное Эхаби	Эхаби	Паромая
Циклогексан	13,7	11,1	13,6	1,52	1,66	2,48
Метилциклогексан	25,1	21,5	33,4	2,80	3,22	6,07
Этилциклогексан	14,1	10,6	7,5	1,57	1,59	1,38
1,2-диметилциклогексан	5,6	9,5	9,1	0,63	1,43	1,66
1,3-диметилциклогексан	11,1	11,3	10,6	1,23	1,70	1,93
1,4-диметилциклогексан	5,6	5,3	4,6	0,63	0,80	0,83
Сумма $C_8H_{16}$	36,4	36,7	31,8	4,06	5,52	5,80
<i>n</i> -пропилциклогексан	}	3,4	3,0	—	0,52	0,51
Изопропилциклогексан		—	—	—	—	—
1-метил-2-этилциклогексан	—	3,4	1,0	—	0,52	0,18
1-метил-3-этилциклогексан	—	2,1	1,8	—	0,31	0,33
1-метил-4-этилциклогексан	—	1,4	1,0	—	0,21	0,18
1,2,3-триметилциклогексан	1,7	2,3	1,6	0,19	0,34	0,30
1,2,4-триметилциклогексан	1,5	4,5	2,5	0,17	0,67	0,46
1,3,5-триметилциклогексан	следы	1,1	1,2	следы	0,17	0,22
Пергидриндан	1,0	1,4	0,6	0,11	0,21	0,12
Сумма $C_9H_{18}$	3,2	18,2	12,1	0,36	2,74	2,18
Сумма монозамещенных	4,2	1,8	1,6	0,47	0,27	0,30
Сумма 1,2-замещенных	5,0	2,7	1,3	0,56	0,41	0,24
Сумма 1,3-замещенных	7,2	2,8	2,4	0,81	0,41	0,43
Сумма 1,4-замещенных	2,7	1,9	1,3	0,32	0,28	0,24
Сумма 1,2,4-замещенных	1,5	1,9	1,9	0,17	0,28	0,34
Всего дегидрируемых циклогексановых углеводородов	100,0	100,0	100,0	11,18	15,00	18,20
В том числе:						
без заместителей	14,7	12,5	14,2	1,63	1,87	2,60
с 1 заместителем	43,4	37,3	45,5	4,84	5,60	8,26
с 2 заместителями	37,2	40,4	33,1	4,18	6,07	6,02
с 3 заместителями	4,7	9,3	7,2	0,53	1,46	1,32

Выражаю признательность Х. Е. Стерину и В. Т. Александру за выполненное ими исследование спектров комбинационного рассеяния.

Сахалинский комплексный  
научно-исследовательский институт  
Сибирского отделения  
Академии наук СССР

Поступило  
12 XI 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Е. Подклетнов, ДАН, **116**, 973 (1957). <sup>2</sup> Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 100. <sup>3</sup> Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Тр. Всес. совещания по химии и перераб. нефти, Изд. АН АзССР, 1953, 21. <sup>4</sup> И. А. Мусаев, Г. Д. Гальперн, ДАН, **88**, 71 (1953). <sup>5</sup> Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сушинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния индивидуальных углеводородов, Изд. АН СССР, 1956. <sup>6</sup> Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. Сборн., Изд. АН СССР, 1957. А. В. Топчиев, Г. М. Егорова, Г. А. Алиева, В. В. Базилевич, ДАН, **118**, 110 (1958). <sup>7</sup> А. В. Топчиев, И. А. Мусаев, А. Н. Кислинский, Г. Д. Гальперн, ДАН, **104**, 93 (1955). <sup>8</sup> А. В. Топчиев, Г. Д. Гальперн, И. А. Мусаев, А. Н. Кислинский, М. В. Шишкина, ДАН, **103**, 1035 (1955).

К. И. ПОРТНОЙ, Г. В. САМСОНОВ и Л. А. СОЛОННИКОВА

## К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КАРБИДА БОРА С КРЕМНИЕМ

(Представлено академиком А. А. Бочваром 16 XII 1958)

Система бор — кремний — углерод привлекает внимание в связи с высокой твердостью, химической стойкостью и полупроводниковыми свойствами соединений в бинарных ограничивающих системах.

Так, в системе бор—углерод существуют соединения  $B_4C$  и  $B_{6,5}C$  с твердостью 5000—5500 кГ/мм<sup>2</sup> (1,2), в системе кремний — углерод — соединения  $SiC$  с твердостью 3350 кГ/мм<sup>2</sup> (3), в системе бор — кремний также обнаружены соединения, обладающие высокой твердостью и химической стойкостью (4).

Исследование разреза  $B_4C$ — $Si$  системы В —  $Si$  —  $C$ , проведенное Тоном (5), не дало сколько-нибудь однозначных сведений о строении этой системы.

В работе (6) исследованы некоторые свойства сплавов  $B_4C$  —  $SiC$ , в частности длительная горячая прочность и стойкость против теплового удара. Кроме того, в некоторых работах (7,8) указываются способы получения и некоторые технологические особенности этих сплавов.

В настоящей работе были исследованы способы получения и свойства сплавов, расположенные на лучевом разрезе  $B_4C$  —  $Si$  системы В —  $Si$  —  $C$ .

Сплавы готовились горячим прессованием смесей порошков карбида бора и кремния при температурах от 1700 до 2350° с выдержкой от 1,5 до 8 мин. Химическим анализом было установлено некоторое улетучивание кремния из сплавов в процессе горячего прессования.

Измерение пикнометрических удельных весов сплавов показало наличие четко выраженного максимума при 25—30 вес. %  $Si$ .

Типичные микроструктуры исследованных сплавов приведены на рис. 1. Уже при добавлении 2 вес. %  $Si$  к карбиду бора образуется фаза более светлой окраски, чем основная фаза карбида бора (рис. 1б). До содержания 20 вес. %  $Si$  в сплаве количество этой фазы мало изменяется; при 28 вес. %

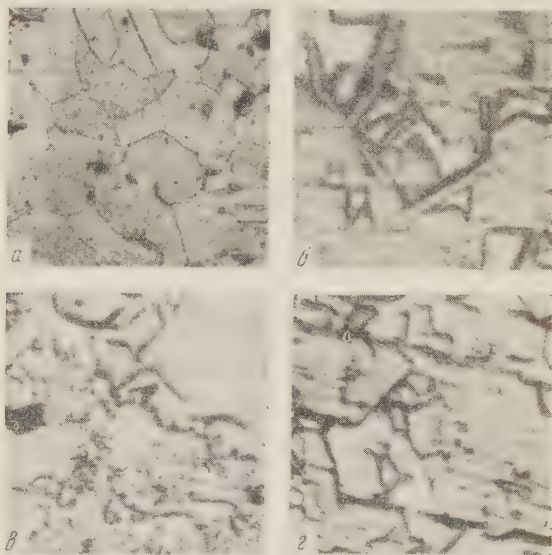


Рис. 1. Микроструктура сплавов карбида бора с кремнием: а —  $B_4C$ ; б —  $B_4C$  + 2 вес. %  $Si$ , 500×; в —  $B_4C$  + 28 вес. %  $Si$ , 500×; г —  $B_4C$  + 35 вес. %  $Si$ , 500×



Si ее содержание заметно возрастает (рис. 1, в), а микротвердость достигает около  $2000 \text{ кг/мм}^2$ , оставаясь практически постоянной при дальнейшем увеличении содержания кремния в сплавах (рис. 2, а). Так как твердость кремния составляет  $850\text{--}890 \text{ кг/мм}^2$  (2), то эта фаза представляет, по-видимому, насыщенный твердый раствор бора и углерода (или карбида бора) в кремнии. Микроструктура сплавов, начиная с 25% Si, обнаруживает

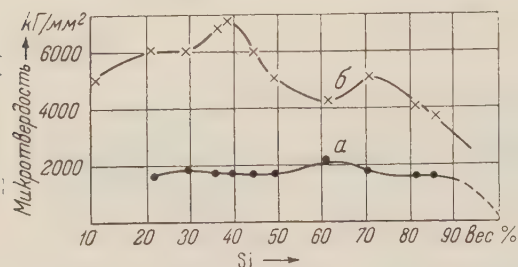


Рис. 2. Микротвердость фаз сплавов  $B_4C-Si$

фазы наблюдается тонкозернистая эвтектика (до содержания 80 вес.% кремния в сплаве).

Рентгеновское исследование сплавов показывает, что при добавлении 20% кремния к карбиду бора появляются линии новой фазы, которые ста-

четко выраженные выделения химического соединения (рис. 1, з).

С увеличением содержания кремния в сплавах твердость второй фазы возрастает, достигая максимума в  $\sim 7000 \text{ кг/мм}^2$  при 40—50 вес. % кремния, после чего снижается до  $3500\text{--}4000 \text{ кг/мм}^2$  (рис. 2, б).

В сплавах, начиная с 50 вес.% кремния, между зернами кремниевой и карбидной

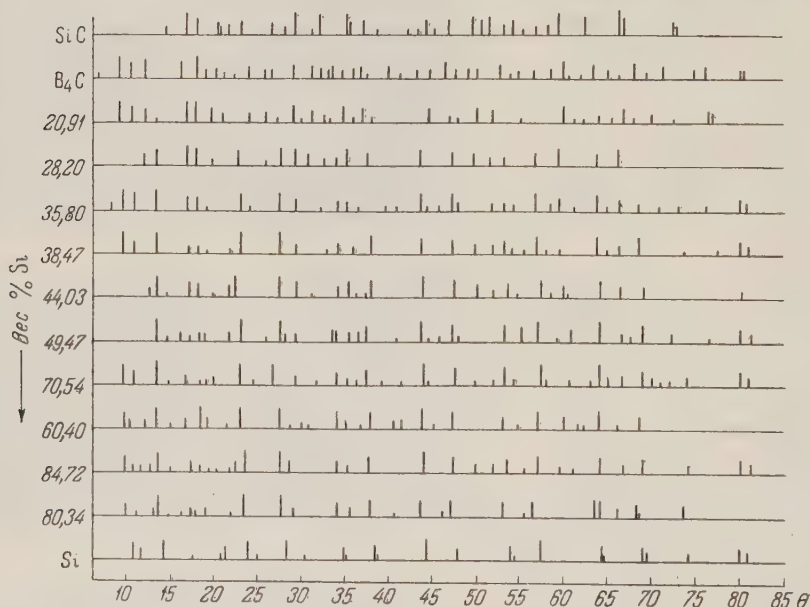


Рис. 3. Штрих-диаграмма рентгенограмм сплавов системы  $B_4C-Si$

новятся наиболее четкими при 35—40% Si, после чего при 50—70 вес.% Si эти линии смешиваются с линиями твердого раствора бора и углерода в кремнии, хорошо выраженного при 75 вес.% Si (рис. 3). Образование этого твердого раствора на основе кремния обнаруживается по регулярному смещению линий на рентгенограмме в сторону меньших углов, т. е. образование твердого раствора происходит с увеличением периода решетки по сравнению с чистым кремнием.

Измерение электросопротивления образцов обнаруживает максимум при 28—35% Si в сплавах.



Таким образом, на основе изложенных выше данных можно сделать вывод об образовании тройной фазы бора с кремнием и углеродом приблизительного состава  $B_5SiC_2$  с микротвердостью в  $\sim 7000$  кг/мм<sup>2</sup>, чем и объясняется высокая шлифующая способность сплавов бора с кремнием и углеродом, установленная в работе (<sup>9</sup>).

Эта фаза обладает высокой длительной стойкостью против окисления на воздухе, по крайней мере до температуры в  $1200^\circ$ , и против действия минеральных кислот и их смесей на холоду и при кипячении (изменение в весе за сутки составляет  $0,0003\text{--}0,0008$  г/см<sup>2</sup>).

Всесоюзный институт авиационных материалов  
Институт металлокерамики и спечсплавов  
Академии наук УССР

Поступило  
16 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. С. Жданов, Г. А. Меерсон, Н. Н. Журавлев, Г. В. Самсонов, ЖФХ, **28**, 1076 (1954). <sup>2</sup> Г. В. Самсонов, ЖФХ, **30**, № 10 (1958). <sup>3</sup> И. С. Брохин, В. Ф. Функе, Журн. неорг. хим., **3**, 847 (1958). <sup>4</sup> Г. В. Самсонов, В. П. Латышева, ДАН, **105**, 499 (1955). <sup>5</sup> F. Tопе, Ind. and Eng. Chem., **30**, 232 (1938). <sup>6</sup> J. Gangler, J. Am. Ceram. Soc., **38**, 367 (1950). <sup>7</sup> C. Finlay, Ам. пат. 2529333, 1952. <sup>8</sup> A. Abbey, Брит. пат. 715878, 1954. <sup>9</sup> Б. Ф. Ормонт, В. А. Эпельбаум, И. Г. Шафран, Сборн. «Бор», Тр. конф. по химии бора и его соединений, М., 1958.

А. Н. ПУДОВИК и Ф. Н. СИТДИКОВА

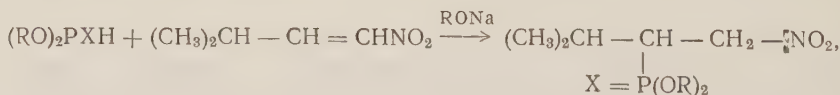
# ПРИСОЕДИНЕНИЕ НЕПОЛНЫХ ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА К НИТРОИЗОАМИЛЕНУ И ЭТИЛВИНИЛСУЛЬФОНУ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 19 XII 1958)

В предыдущих работах нами было описано присоединение диалкилфосфористых, диалкилтиофосфористых кислот, кислых эфиров алкил- и арилфосфинистых кислот, фосфонуксусного эфира, фосфонацетона, нитрилфосфонуксусной кислоты к непредельным карбоновым кислотам, их амидам, нитрилам и эфирам, сложным эфирам непредельных спиртов, анилам, непредельным эфирам фосфиновых кислот, непредельным альдегидам, кетонам (1). Было получено большое количество производных эфиров фосфиновых и тиофосфиновых кислот, содержащих различные функциональные группы.

Представлялось интересным расширить сферу приложения этих реакций на непредельные нитросоединения и непредельные сульфоны, так как это открыло бы возможность разработки простого и удобного метода синтеза нитрофосфиновых и сульфонфосфиновых эфиров. Обе эти группы соединений являются труднодоступными и получение их обычными методами часто сопряжено с большими трудностями или вообще не представляется возможным. Так, в работе А. Е. Арбузова, Б. А. Арбузова и Б. П. Лугачкина (2) было отмечено, что в результате реакций фосфитов с  $\alpha$ -нитрогалогеналкилами происходит образование фосфатов; позднее (3) в продуктах этих реакций были найдены также и непредельные эфиры фосфорной кислоты. Эфиры нитрофосфиновых кислот в этих реакциях не образуются совсем. Аномально протекают реакции фосфитов и солей диалкилфосфористых кислот с галогидсульфонами и галогиддисульфонами (4).

В качестве непредельных нитросоединений и сульфонов в настоящей работе были использованы нитроизоамилен и этилвинилсульфон. Реакции проводились при использовании в качестве катализатора алколюлятов щелочных металлов, без растворителей. Присоединение диметилфосфористой и диэтилфосфористой кислот к нитроизоамилену протекало очень легко и сопровождалось выделением большого количества тепла. Диметилтиофосфористая кислота перед присоединением, с целью очистки от примесей, подвергалась обработке (нагревание с последующей перегонкой) с небольшим количеством триэтиламина.



где R = CH<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = O или S. Продукты реакции представляют собой перегоняющиеся жидкости со слабым запахом, окрашены в слабо-желтый цвет.

Присоединение к нитроизоамилену этилового эфира фосфонуксусной кислоты протекает труднее; для ее осуществления требуется применение значительного количества алколюлята и нагревание реакционных смесей в течение нескольких часов при 100—110°. В начале реакции наблюдается

значительный индукционный период. Константы полученных продуктов приведены в табл. 1. Полимеризация нитроизоамилена в процессе реак-

Таблица 1

№№ п.п.	Вещество	Т. кип. в °С	Р, в мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$		Содержание фосфора в %		Выход в %
						найд.	выч.	найд.	выч.	
1	$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2\text{NO}_2 \\   \\ \text{O} = \text{P}(\text{OCH}_3)_2 \end{array}$	130	5	1,4503	1,1740	51,57	51,00	13,93	13,76	36
2	$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \\   \\ \text{O} = \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	144	4	1,4480	1,1218	60,40	60,24	12,36	12,23	37
3	$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \\   \\ \text{S} = \text{P}(\text{OCH}_3)_2 \end{array}$	131,5	2	1,4887	1,1961	58,16	58,49	12,88	12,84	27
4	$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2\text{NO}_2 \\   \qquad   \\ \text{O} \qquad \text{O} \\    \qquad   \\ \text{(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2\text{P} - \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	170	3	1,4672	—	—	—	8,70	9,09	40
5										

Таблица 2

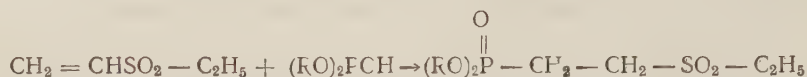
№№ п.п.	Вещество *	Т. кип. в °С	Р в мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$		Содержание фосфора в %		Выход в %
						найд.	выч.	найд.	выч.	
1	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{(CH}_3\text{O)}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	180	3	—	—	—	—	13,62	13,45	70
2	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	184	1,5	1,4632	1,2209	58,26	58,80	11,57	12,28	51
3	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ (\textit{n}\text{-C}_3\text{H}_7\text{O)}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	190	2	1,4626	1,1528	68,38	68,10	10,73	10,83	34
4	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ (\textit{n}\text{-C}_4\text{H}_9\text{O)}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	208	3	1,4596	1,1091	77,52	77,35	9,79	9,79	32
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	188	2	—	—	—	—	10,96	11,29	46
6	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \diagdown \end{array}$	204	2,5	—	—	—	—	13,09	12,79	40

\* Вещества 1, 5 и 6 при комнатной температуре быстро кристаллизуются.

ции наблюдалась лишь в слабой степени. Были проведены опыты по присоединению диэтилфосфористой и диметилтиофосфористой кислот к фурилнитроэтилену и ω-нитростиролу в присутствии алкоголятов щелочных металлов и органических оснований. Несмотря на применение более мягких катализаторов, по сравнению с алкоголями,— пипиридина и триэтил-

амин, а также проведение реакции в растворах, полимеризация нитроолефинов во всех случаях происходила быстрее по сравнению с реакцией присоединения. Продуктов присоединения выделить не удалось. В результате нагревания реакционных смесей в течение нескольких часов при 80—90° были выделены исходные продукты.

Как известно, непредельные сульфоны легко присоединяют по двойной связи различные нуклеофильные реагенты с образованием различных производных предельных сульфонов. Диалкилфосфористые, диалкилтиофосфористые кислоты и этиловый эфир этилфосфинистой кислоты присоединяются к винилэтилсульфону в присутствии алкоголятов щелочных металлов очень легко, с небольшим индукционным периодом, и сопровождаются выделением значительных количеств тепла. Продукты присоединения представляют собой перегоняющиеся жидкости или кристаллические тела, бесцветные, со слабым запахом (табл. 2).



Была проведена реакция винилэтилсульфона с этиловым эфиром фосфонуксусной кислоты в присутствии этилата натрия. Протекает она очень энергично, но выделить продукт реакции из-за осмоления реакционной смеси в процессе перегонки не удалось.

Реакции, описанные в настоящей работе, проводились по общей методике подробно описанной ранее (<sup>1</sup>). В реакции реагенты брались в эквимолекулярных количествах (<sup>1</sup>/<sub>20</sub> — <sup>1</sup>/<sub>30</sub> моля).

На примере нитроизоамилен и винилэтилсульфида показано, что диалкилфосфористые и диалкилтиофосфористые кислоты, кислые эфиры алкилфосфинистых кислот, в присутствии щелочного катализатора, способны присоединяться по двойной связи α-непредельных нитросоединений и сульфонов.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило  
28 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Пудовик, Усп. хим., **5**, 547 (1954). <sup>2</sup> А. Е. Арбузова, Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 535.  
<sup>3</sup> I. F. Allen, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3071 (1957). <sup>4</sup> Б. А. Арбузов, Н. П. Богоносцева, ЖОХ, **27**, 2356 (1957).



Академик] А. В. ТОПЧИЕВ, В. П. АЛАНИЯ и Г. И. ЧЕРНЫЙ

## К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОЛЕФИНОВ И АММИАКА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Переработка олефиновых и отчасти метановых углеводородов на нитрилы является одним из новых процессов. Она базируется на реакции непредельных углеводородов с аммиаком, протекающей при температурах порядка 470—500° в присутствии окисных катализаторов:



Реакция непосредственного взаимодействия олефинов с аммиаком была открыта в последнее десятилетие в связи с работами в области аминирования. Наиболее полно эта реакция изучалась с этиленом и пропиленом.

Тетер<sup>(1)</sup> изучал реакции пропилена с аммиаком при повышенном давлении и температуре порядка 370—380° С, при молярном соотношении аммиака к пропилену 5÷4:1 над катализатором, содержащим восстановленные окиси Co и Ni, реакцию пропан-пропиленовых смесей, реакцию олефинов с аммиаком с небольшим добавлением воды.

Дентон и Бишоп<sup>(2)</sup> была проведена обширная работа по изучению таких факторов, как температура, молярное соотношение реагентов, время контакта, давление и природа вступающих в реакцию углеводородов.

Всестороннее изучение реакции взаимодействия олефинов и аммиака в присутствии окисных катализаторов проведено Платэ и Вольпиным<sup>(3)</sup>. Ими изучено влияние температуры, молярного соотношения реагентов, скорости пропускания реагентов, природы углеводорода.

Нами изучалась реакция взаимодействия изобутилена и аммиака над германским промышленным катализатором № 1360 состава: MoO<sub>3</sub> 10% и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 90%, при этом в зону реакции впервые вводился HCl. Реакция проводилась в паровой фазе в стеклянной аппаратуре. Реактор представлял собой кварцевую трубку длиной 700 мм и диаметром 18 мм. На две трети своей длины реактор наполнялся катализатором. Реакция проводилась в интервале температур 290—500°. Молярное соотношение изобутилен: аммиак менялось в пределах 1:2 до 1:5. Хлористый водород подавался в зону реакции из аппарата Киппа. Полученные жидкие продукты перегонялись на три фракции: 1-я фракция 44—90°, 2-я фракция 90—98°, 3-я фракция выше 98°. Качественный анализ фракции на содержание нитрилов проводился по окрашиванию водного слоя или слоя спирта при добавлении к анализируемому конденсату раствора хлорного железа, нейтрализованного аммиаком и 0,5 см<sup>3</sup> изоамилового спирта. У выделенного с помощью перегонки ацетонитрила определялись: удельный вес и показатель преломления. Идентификация полученного ацетонитрила производилась путем получения кристаллического производного с флорглюцином и определения его температуры плавления.

В опытах, проведенных в отсутствие HCl, полученные результаты вполне совпадали с известными литературными данными.

Образование нитрилов начинается при температурах реакции выше 400°, достигая максимума при температурах порядка 480—485°. Повышение температуры выше 500° приводит к уменьшению выхода ацетонитрила. Изменение в ряде опытов соотношения вступающих в реакцию реагентов показало, что наилучшим является соотношение аммиак : углерод = 5 : 1.

Интереса заслуживают опыты, проводимые в присутствии HCl. Некоторые из этих опытов приводим в табл. 1.

Таблица 1

Влияние HCl на выход ацетонитрила при взаимодействии изобутилен — аммиак — хлористый водород в присутствии окисного катализатора (молярное соотношение  $\text{NH}_3 : \text{C} = 5 : 1$ ; объемная скорость подачи 0,12 г<sup>-1</sup>)

№№ опытов	°C	Выход ацетонитрила, в %		Конверсия изобутиле- на с HCl в %
		без HCl	с HCl	
18	400		следы	—
25	420	следы	1,2	—
38	450	следы	1,1	—
42	470	2,1	14	43
47	480	2,4	16,1	46,2
51	485	2,7	19,6	46,1

Как видно из табл. 1, присутствие HCl повышает выход ацетонитрила. Даже в тех опытах, где выход ацетонитрила был незначительным, в присутствии хлористого водорода он возрастает до 19,6% на прореагировавший изобутилен. Это значительно превышает выход ацетонитрила, полученного в тех же условиях и на том же катализаторе, но в отсутствие HCl, в работах Дентона и Бишопа<sup>(2)</sup>, где он был равен 4,1%.

Наряду с ацетонитрилом наблюдалось образование пропионитрила и высших нитрилов.

Поступило  
19 XII 1958

В. А. БАКАЕВ, В. Ф. КИСЕЛЕВ и К. Г. КРАСИЛЬНИКОВ

## ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ВОДЫ В КАПИЛЛЯРАХ ПОРИСТОГО ТЕЛА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 24 XII 1958)

Зависимость между понижением температуры плавления вещества  $\Delta T$  и радиусом капилляра  $r$ , в котором оно сорбировано, изучалось в работах (1-5). В результате этих исследований были определены температуры, при которых происходит фазовый переход сорбированного вещества в порах, и показано (4, 5), что зависимость  $\Delta T$  от  $r$  одинакова для адсорбентов различного химического состава. Таким образом, из данных по изменению фазового состава сорбированного вещества в зависимости от температуры можно получить количественную характеристику структуры пористого тела, если определять не только радиус, но и объем капилляров, в которых происходят фазовые превращения. Подобная задача в работах (1-5) не ставилась.

Количество адсорбата в 1 г адсорбента, плавящегося при температуре  $T$ , может быть определено из теплоемкости системы адсорбент — адсорбат. Однако проведение прямых и достаточно точных измерений теплоемкости в широком интервале температур для гетерогенной системы, в которой происходят фазовые превращения, представляет собой трудную экспериментальную задачу. Более простым, но чувствительным методом является косвенное определение теплоемкости путем измерения температуропроводности системы  $\lambda$ . Последняя связана с теплоемкостью  $c$  соотношением

$$\frac{k}{\rho} \frac{1}{\lambda} = c,$$

где  $\rho$  — плотность,  $k$  — коэффициент теплопроводности системы. Количество теплоты, которое необходимо сообщить системе для нагревания ее от температуры  $T_1$ , где весь адсорбат в капиллярах находится в твердой фазе, до температуры  $T$ , когда часть адсорбата перешла в жидкость, определяется выражением

$$Q = \int_{T_1}^T c_0(T) dT + qF(T),$$

где  $c_0(T)$  — теплоемкость всей системы,  $q$  — удельная теплота плавления адсорбата и  $F(T)$  — количество жидкости, которая образовалась при температуре  $T$ . В величине экспериментально определенной теплоемкости в скрытом виде будет содержаться теплота фазового перехода, отнесенная к измеренному интервалу температур (<sup>7</sup>), т. е.

$$c = \frac{dQ}{dT} = c_0(T) + q \frac{dF(T)}{dT}.$$

Для определения  $c$  из данных по температуропроводности необходимо еще знать плотность системы  $\rho$  и ее теплопроводность  $k$ . Эти величины меняются с изменением фазового состава. Мы можем определить  $k/\rho$  только для предельных случаев — температуры  $T_1$ , когда адсорбат представляет собой твердое тело, и  $T_2$ , когда адсорбат расплавился, т. е. когда известен фазовый состав адсорбата в капиллярах. Проведенная нами оценка вели-



чины  $k/\rho$ , исходя из экспериментально полученных значений  $\lambda$  для этих крайних случаев, показывает, что для воды, адсорбированной на силикагеле, они различаются не более чем на 10%. С целью упрощения расчеты мы положили отношение  $k/\rho = \text{const}^*$ . Тогда

$$c = \frac{\text{const}^*}{\lambda} = c_0(T) + q \frac{dF(T)}{dT}. \quad (1)$$

В пределах сделанного приближения в оценке величины  $k/\rho$  естественно допустить, что удельные теплоемкости воды и льда и скрытая теплота перехода

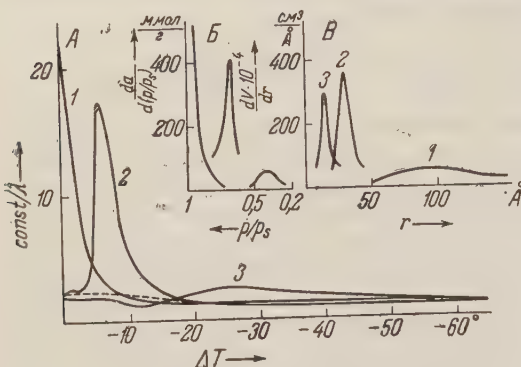


Рис. 1. А — зависимость обратной величины температуропроводности \* от понижения температуры плавления воды, сорбированной образцами БС-1 (1), КСК-2 (2),\*\* и КСМ-1 (3) при  $p/p_s = 1$ . Б — производные от десорбционных ветвей изотерм адсорбции паров воды при  $20^\circ$ . Б' — вычисленные из Б по уравнению (3) дифференциальные кривые распределения объема пор по их радиусам

ного роста температуры» (6). В качестве адсорбентов использовались силикагели КСК-2, КСМ-1 и образец непористого кремнезема БС-1 для которых были измерены изотермы адсорбции паров воды. Примененные в работе образцы предварительно выдерживались в атмосфере насыщенных паров воды до постоянного веса, после чего помещались в калориметр для определения  $\lambda$ . Измерения температуропроводности проводились от температуры жидкого азота (при этом предполагалось, что вся вода находится в замерзшем состоянии) до температуры  $275^\circ \text{K}$ . Полученные для исследованных образцов зависимости  $\text{const}/\lambda$  от температуры приведены на рис. 1А. Для определения зависимости  $dF/dT$  от температуры надо, согласно уравнению (1), из указанных кривых вычесть кривую  $\text{const}/\lambda$ , соответствующую  $c_0(T)$ . Зная величины  $\text{const}/\lambda$ , полученные из отдельных опытов при крайних температурах  $T_1$  и  $T_2$ , эту кривую можно найти методом последовательных приближений. Для образца КСК-2 такая кривая, вычисленная в первом приближении, приведена на рис. 1А. Для расчета зависимости объема образовавшейся воды от температуры  $F(T)$  следует проинтегрировать кривые  $dF(T)/dT$ . Результаты графического интегрирования такой кривой, полученной для образца КСК-2, приведены на рис. 2 Б. Поскольку функция  $dF(T)/dT$ , а следовательно, и  $F(T)$  содержат постоянную величину, которая из опыта не определяется, на рис. 2 Б мы представили полученные результаты в относительных величинах  $F(T)/F(273^\circ)$ , где  $F(273^\circ)$  — общее количество воды в порах при  $273^\circ \text{K}$ .

\* В величину  $\text{const}$  входят постоянные прибора, а также постоянные опыта, например плотность засыпки и т. п.

\*\* Ввиду имеющихся в этом расчете допущений нет необходимости во втором приближении  $c_0(T)$ .



Теория капиллярной конденсации устанавливает связь между понижением температуры фазового превращения и радиусом капилляров, в которых содержится сорбированное вещество. Исходя из того, что жидкость в капилляре затвердевает при температуре, для которой упругости пара жидкости в капилляре и над твердым веществом будут одинаковы, в (8) дана следующая зависимость температуры затвердевания жидкости от относительной упругости пара:

$$\ln\left(\frac{p}{p_s}\right)_{T_0} = \frac{\Delta H \Delta T}{RT_0 T}, \quad (2)$$

где  $T_0$  — нормальная температура плавления исследуемого вещества,  $T$  — температура плавления вещества в капилляре,  $\Delta H$  — теплота плавления,  $\Delta T = T - T_0$ . С другой стороны, теория капиллярной конденсации с помощью формулы Кельвина устанавливает связь между упругостью пара над жидкостью в капилляре и его радиусом:

$$\ln \frac{p}{p_s} \left( \frac{\varphi(r)}{T} \right)_{T_0}, \quad (3)$$

где  $\varphi(r)$  — функция от радиуса капилляра. Подставив эту зависимость в уравнение (2), можно получить связь между понижением температуры плавления и радиусом капилляра:

$$\Delta T = \frac{RT}{\Delta H} \varphi(r). \quad (4)$$

Следует отметить, что обычно из экспериментальных данных зависимость  $\Delta T$  от  $p/p_s$  получается при температурах, отличных от  $T_0$ . Авторы (3), проводя исследования замерзания жидкости в порах адсорбента, рассматривали согласие своих экспериментальных данных с формулой (4) как подтверждение теории капиллярной конденсации. Однако такой вывод не является обоснованным. Действительно, из эксперимента (3) получается зависимость понижения температуры замерзания жидкости в капилляре  $\Delta T$  от относительной упругости пара над ней  $p/p_s$ . Для сопоставления с теоретической формулой (4) эта зависимость с помощью уравнения (3) переводится в зависимость  $\Delta T$  от радиуса капилляра и сравнивается с формулой (4). Таким образом, функция  $\varphi(r)$  входит как в теоретическую формулу (4), так и используется при расчете экспериментальных данных. Следовательно, она может быть взята произвольно без нарушения согласия теории с экспериментом.

В соответствии с представлениями теории капиллярной конденсации можно полагать, что плавление вещества в капилляре с радиусом  $r$  не связано с его плавлением в капиллярах другого радиуса. Тогда объем всех пор вплоть до пор с радиусом  $r$  численно равен количеству вещества, плавящегося в этих порах при температуре  $T$ . Из эксперимента мы получаем производную от этой величины  $dF(T)/dT$ , которую можно сравнивать с величинами  $da/d(p/p_s)$  или  $dv/dr$ , полученной по формуле (3). Однако при таком сравнении необходимо сразу постулировать вид зависимости между понижением температуры замерзания  $\Delta T$  и величинами  $p/p_s$  и  $r$ . Поэтому мы сопоставляли интегральные величины  $F(T)$  и  $v(r)$ , приведенные на рис. 2. Как видно из этого рисунка, для образца КСК-2 кривая плавления воды близка по форме к структурной кривой, полученной независимым путем из адсорбционных данных: такое же согласие имело место и для других образцов. Сравнивая соответствующие абсциссы для кривых, приведенных на рис. 2, можно было установить зависимость температуры замерзания воды от радиуса поры. Как видно из рис. 3, точки, полученные для различных образцов и измеренные различными методами (4), удовлетворительно укладываются в линейную зависимость.

Результаты работ (4, 5) указывают, что понижение точки плавления вещества в порах, в пределах точности измерений, не зависит от природы ад-

сорбента. Это обстоятельство, а также то, что при относительной упругости пара над адсорбентом, меньшей соответствующей началу

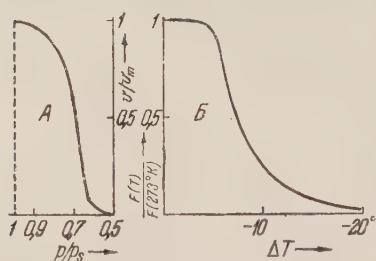


Рис. 2. А — десорбционная ветвь изотермы относительного заполнения объема пор водой для образца КСК-2. Б — относительное количество воды, образовавшейся при  $\Delta T = 273^\circ - T$  в процессе нагревания предварительно насыщенного водой, а затем замороженного образца КСК-2

в котором трансляционные движения молекул, а следовательно, условия кристаллизации и плавления будут иными, чем в объеме нормальной жидкости или твердого тела.

Определение характера пористости адсорбента обычно производится на основании обработки результатов адсорбционных измерений, проведение которых требует длительного времени и сравнительно сложной аппаратуры. Предложенная нами методика определения  $\text{const}/\lambda$  позволяет во много раз быстрее получить кривую плавления вещества, сорбированного в пористом теле, из которой затем с помощью зависимости, изображенной на рис. 3, может быть получена кривая распределения объема пор по эффективным радиусам. Введение в методику измерения  $\text{const}/\lambda$  автоматической записи температур позволило в течение нескольких часов получить кривую  $dF(T)/dT$  на ленте самопишущего потенциометра.

Авторы выражают благодарность Л. В. Радужкевичу за интерес к этой работе.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
17 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. A. Patric, W. A. Kemper, J. Phys. Chem., **42**, 369 (1938).
- <sup>2</sup> R. W. Batchelor, A. G. Foster, Trans. Farad. Soc., **40**, 300 (1944).
- <sup>3</sup> J. Higuti, J. Jwagami, J. Phys. Chem., **56**, 50 (1952).
- <sup>4</sup> B. R. Puri, L. R. Sharma, M. L. Lakhanpal, J. Phys. Chem., **19**, 3, (1954).
- <sup>5</sup> B. R. Puri, D. D. Singh, I. R. Myer, Trans. Farad. Soc., **53**, 4 (1957).
- <sup>6</sup> А. В. Лыков, Теория теплопроводности, 1952.
- <sup>7</sup> А. Ф. Чудновский, Теплообмен в дисперсных средах, 1954, стр. 285.
- <sup>8</sup> P. Kubelka, Zs. Elektrochem., **38**, 611 (1932).

И. Б. БОРОВСКИЙ и И. Д. МАРЧУКОВА

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком А. А. Бочваром 27 XII 1958)

До сих пор построение подавляющего большинства границ фазовых областей на двойных, тройных и более сложных диаграммах состояний производится классическими методами. Даже в наиболее простых случаях бинарных систем приходится проводить химические, рентгенографические, дилатометрические и другие исследования для нескольких десятков сплавов. Поэтому уже давно были начаты поиски ускоренных методов построения диаграмм состояний (<sup>1,2</sup>).

В течение последних лет получил успешное развитие рентгеноспектральный метод исследования химического состава в микрообъемах вещества (<sup>3</sup>). Обладая высокой локальностью и локальной чувствительностью к элементам с порядковыми номерами от 12 (магний) до 92 (уран), он с успехом был применен для исследования процессов диффузии, для исследования состава микроскопических зерен и распределения элементов внутри зерен и по их границам, а также для других целей (<sup>4</sup>).

Сущность метода состоит в том, что в специальной рентгеновской трубке в место анода помещается шлиф исследуемого сплава. Пучок электронов, ускоренных до 30—40 кВ, фокусируется системой электромагнитных линз в узкий зонд, диаметр которого на поверхности шлифа равняется 0,1—2 мкм. На этой площади электроны зонда возбуждают характеристическое рентгеновское излучение атомов вещества, которое затем разлагается в спектр с помощью изогнутого кристалла и фиксируется счетчиком квант. Определение длин волн возбуждаемого в объеме характеристического рентгеновского излучения позволяет определить качественный состав сплава в исследуемом объеме. Сравнение интенсивности линии элемента в пробе с интенсивностью линии «стандарта» позволяет определить количественное содержание данного элемента.

При исследовании с помощью этого метода диффузионных слоев в различных двойных системах (Cu — Zn, Cu — Au, Mo — Be, Mo — Si, Al — Si и т. д.) было обнаружено, что в диффузионном слое при соответствующем подборе образцов для диффузии образуются все фазы, которые имеют место согласно диаграмме состояний данной системы. Этот факт был установлен в некоторых системах (U — Mo, U — Zr) другими исследователями (<sup>5</sup>). Кроме того, отмечалось также, что в диффузионном слое не могут быть получены области смеси фаз.

Как показали наши исследования, состава фаз в диффузионном слое, концентрационные границы фаз не соответствуют концентрационным границам диаграммы состояний. Это связано со специфическими условиями стабильности фаз в диффузионном слое. Отсюда следует, что данные, полученные при исследовании диффузионных слоев, могут служить лишь для построения скелетной схемы диаграммы состояний. Они не дают точных границ существования отдельных фаз. Однако, дополнив исследования диффузионных слоев, полученных между чистыми металлами, данными о составе фаз в сплавах, соответствующих двухфазным областям, можно полностью построить диаграмму фазовых состояний.

Мы предлагаем следующий метод построения диаграмм фазовых состояний для двойных систем. Для двойной системы контактным методом при-



готовляется диффузионный слой, по которому определяется количество фаз в системе при температуре отжига и их концентрационная протяженность. Затем изготавливаются образцы состава, соответствующего по концентрациям областям смеси фаз. Эти образцы отжигаются при различных температурах, и исследование их состава по фазам дает возможность определить температурный ход концентрационных границ полученных фаз. Силами же, соответствующие смеси фаз, определяются непосредственно концентрационным кривым (рис. 2), полученным для диффузионных слоев.

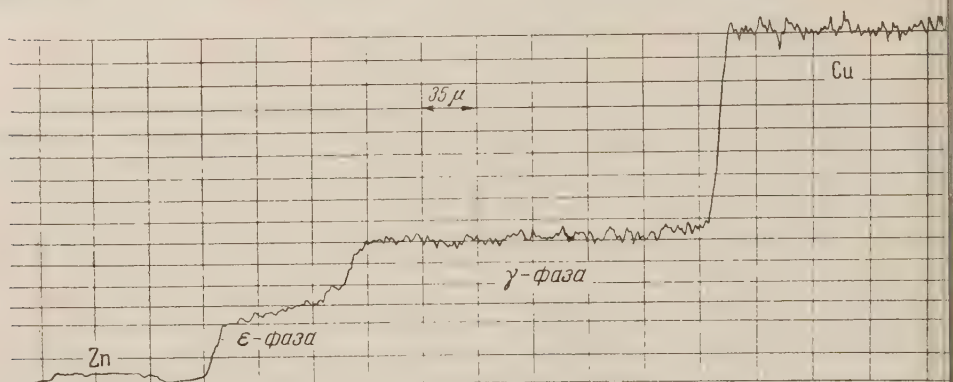


Рис. 2. Концентрационная кривая слоя между Cu и Zn, записанная по  $K_{\alpha}$  меди (см. рис. 1).

Благодаря высокой локальности метода для надежного определения химического состава фазы достаточной шириной является ширина слоя 5—10  $\mu$ . Иногда, однако, для получения фазы требуемой ширины необходимо готовить специальные образцы, проводя диффузию между отдельными фазами, соседними по диаграмме состояний.

Метод был проверен на классических системах медь — цинк, медь — золото. При исследовании системы медь — цинк были получены диффузионные слои между чистыми металлами в интервале температур 300—400°. Согласно диаграмме состояний этой системы в указанный интервал температур в диффузионном слое должны присутствовать твердые растворы  $\alpha$  и  $\eta$  и три интерметаллических соединения:  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\epsilon$ -фазы. Методом микроанализа состава в точке в полученных диффузионных слоях было установлено наличие  $\gamma$ - и  $\epsilon$ -фазы, к которым со стороны чистых металлов примыкают  $\alpha$ - и  $\eta$ -твердые растворы. Области твердых растворов по ширине составляли приблизительно 2—4% от общей ширины слоя. Обнаружить эти области можно было лишь при очень тщательных измерениях. На концентрационных кривых не было обнаружено, как и следовало ожидать, областей смеси фаз — наблюдалось скачкообразное изменение состава при переходе от фазы к фазе.

Было установлено, что концентрационные области существования фаз в диффузионном слое значительно уже, чем это следует из диаграммы состояний. Так например, при температуре 370° область существования  $\gamma$ -фазы в диффузионном слое составляет от 66 до 68 вес. % вместо 58,5—60,5 вес. % (по цинку). Для  $\epsilon$ -фазы — от 82 до 85 вес. % вместо 78,5—86,5 вес. % (по цинку). Это показывает, что условия стабильности фазы в диффузионном слое отличаются от условий ее стабильности в равновесном сплаве.

Третье интерметаллическое соединение системы —  $\beta$ -фаза в диффузионном слое между чистыми металлами, так же как и  $\alpha$ - и  $\eta$ -твердые растворы, обнаруживается с трудом. Поэтому для определения состава  $\beta$ -фазы был проведен диффузионный отжиг специальных образцов сплавов, соответствующих по составу  $\alpha$ -твердому раствору и  $\gamma$ -фазе. На этих образцах уже при достаточно низкой температуре отжига (300°) за сравнительно короткое время (40 час.) получались достаточно широкие слои  $\beta$ -фазы (до 20



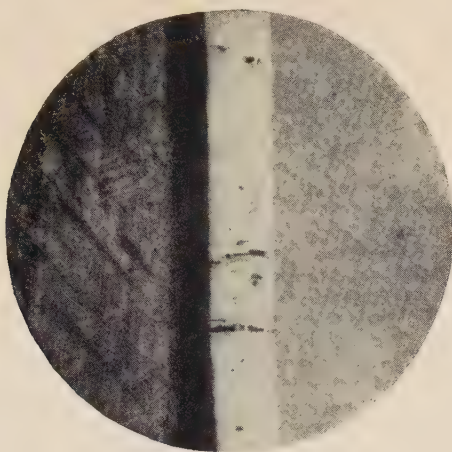


Рис. 1. Микрошлиф диффузионного слоя между металлами Си и Zn

К статье Е. П. Феофиловой, стр. 913

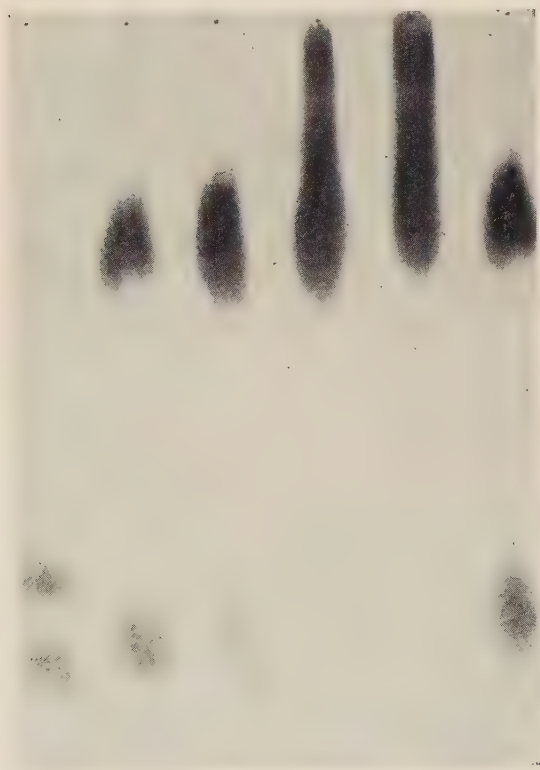


Рис. 4. Результаты хроматографического анализа возможности образования моносахаров в культуре *Betab. saucasicus* на среде с лактозой. Слева направо: I вертикальный ряд — лактоза (верхнее пятно), галактоза, глюкоза; II, III, IV, VI ряды — бражка, взятая через 120, 68, 24, 79 часов соответственно указанное в индексе; V ряд — контроль (стерильная среда)



Таблица 1

Состав по шихте	Т-ра отжига в °C	Состав фаз в вес. %		Состав по шихте	Т-ра отжига в °C	Состав фаз в вес. %	
вес. % цинка $\alpha + \beta$	400	$\alpha$	$38 \pm 1$ (по Zn)	75 вес. % цинка $\gamma + \varepsilon$	400	$\gamma$	$31,5 \pm 0,8$ (по Cu)
	550	$\beta$	$45 \pm 1,5$ (по Zn)		500	$\varepsilon$	$22 \pm 0,8$ (по Cu)
		$\alpha$	$38 \pm 1$ (по Zn)			$\gamma$	$30,0 \pm 0,7$ (по Cu)
		$\beta$	$43,5 \pm 1,5$ (по Zn)			$\varepsilon$	$22 \pm 1$ (по Cu)
вес. % цинка $\beta + \gamma$	550	$\beta$	$49,5 \pm 0,5$ (по Cu)	90 вес. % цинка $\varepsilon + \eta$	550	$\gamma$	$29,6 \pm 0,8$ (по Cu)
		$\gamma$	$42 \pm 1,5$ (по Cu)			$\varepsilon$	$22 \pm 1$ (по Cu)
	400	$\beta$	$50 \pm 1$ (по Cu)		400	$\varepsilon$	$12 \pm 0,5$ (по Cu)
		$\gamma$	$42 \pm 1$ (по Cu)			$\eta$	$2 \pm 0,2$ (по Cu)

Для изучения точных концентрационных границ фаз были приготовлены 4 сплава, соответствующих по составу двухфазным областям. Образцы, приготовленные из этих сплавов, были отожжены при различных температурах (см. табл. 1). Исследование химического состава отдельных фаз в двухфазных областях позволило определить точные границы существования фаз. Температурный ход этих границ. Полученные нами данные представлены в табл. 1 и нанесены на диаграмму состояния (рис. 3). Эти результаты совпадают с литературными данными, проверенными много раз.

Особый интерес представляет система Cu — Au, характеризующаяся по диаграмме состояний непрерывным рядом твердых растворов и наличием упорядочивающихся фаз состава  $\text{CuAu}$  и  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (6). В диффузионных экспериментах, полученных после отжига при температуре ниже температуры упорядочения, обе эти фазы четко фиксируются (7). Таким образом, метод применим и в случае наличия в системе фаз упорядочения.

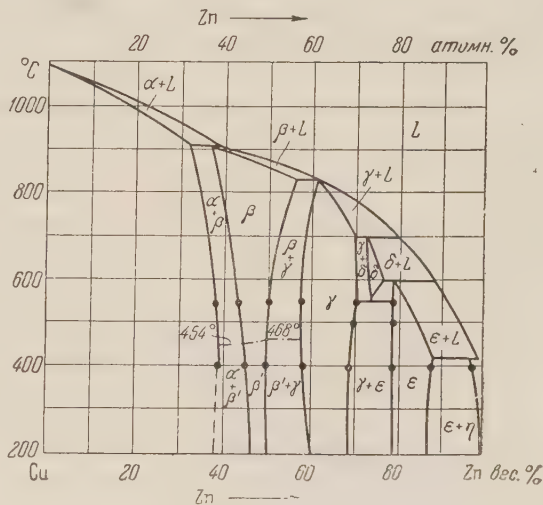


Рис. 3. Диаграмма состояний системы Cu — Zn (по совокупности работ с учетом работы С. Т. Кобышевского). Точками отмечены экспериментально полученные значения

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
3 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов. — Л., 1944. 2 А. С. Палатник, В. В. Левитин, ДАН, 96, 975 (1954). 3 Б. Боровский, Проблемы металлургии, Сборн. к 70-летию акад. И. П. Баранова, Изд. АН СССР, 1953. 4 И. Б. Боровский, Н. П. Ильин, Зав. лаб. № 10 (1957); И. Б. Боровский и др., Изв. АН СССР, сер. физ., 21, № 10 (1957). 5 Philibert, J. Adda, C. R., 245, 2507 (1957); J. Adda, G. Philibert, Faraggi, Rev. de Métallurgie, 54, № 8, 597 (1957). 6 F. N. Rhines, E. Vand, R. A. Rummel, Trans. Am. Soc. met. 47 (1955). 7 И. Б. Боровский, Н. П. Ильин, Л. Е. Лосева, И. Д. Марчукова, Научные исследования Института металлургии АН СССР, 1957, стр. 92.

А. А. ЗАНСХОВА и В. Д. ОРЕХОВ

## СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛЕЙКООСНОВАНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО ПРИ РАДИОЛИЗЕ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 15 XII 1958)

Изучение действия ионизирующих излучений на водные растворы лейко-косоединений красителей позволяет производить количественные определения окислительных продуктов радиолиза воды при помощи простой колориметрической методики. Выбор красителей с высокой молярной экстинкцией позволяет проследить кинетику процесса в области низких доз излучения — от нескольких десятков до нескольких тысяч рентген.

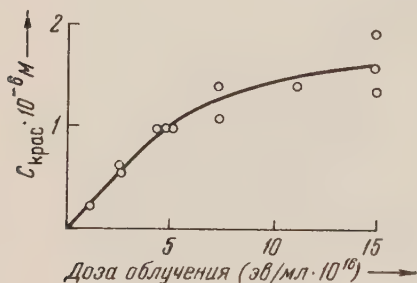


Рис. 1. Зависимость образования красителя от дозы облучения в  $2 \cdot 10^{-2}$  М растворе лейкооснования метиленового голубого, насыщенном азотом (рН раствора равно 1, мощность дозы излучения 0,05 г/сек.)

Указания на исследование радиолиза лейкокосоединений красителей в органических растворителях впервые появились в обзорной работе Миллера (1). Позднее радиолитическое окисление лейкокосоединений триарилметановых и некоторых других красителей в этило-спирте изучалось Верещинским с трудниками (2), которые определили ходы процесса окисления большого числа соединений и отметили сенсibili-зирующую роль кислорода.

Изучение тех же процессов в водных растворах было начато нами на примере лейкоэфиров кубовых красителей (3). При этом было установлено,

что плохо идущая в отсутствие добавок реакция окисления в сильной степени сенсibiliзируется при введении в раствор веществ — акцепторов активного водорода, в качестве которых применены молекулярный кислород и нитрат-ионы. Одновременное присутствие кислорода и нитрат-иона создает условия для инициирования цепного процесса окисления лейкоэфиров в пигмент, а выход достигает значений, делающих этот процесс пригодным для практического использования.

В недавно опубликованной работе Армстронга и Гранта (4, 5) описаны эксперименты по радиолитическому окислению синтезированных ими лейкоформ красителей тиофендиарилметанового типа. Эти соединения при радиолизе в насыщенных воздухом водных растворах окисляются в окрашенную форму с выходом около 1,1 молек./100 экв. Указанные исследователи приняли также попытки сенсibiliзировать процесс введением таких добавок, как хлористый натр, соли меди, железа, никеля, цезия, марганца.

В настоящей работе исследованы условия сенсibiliзации окисления лейкоформы красителя с помощью проведения сопряженных окислительно-восстановительных реакций радиолиза. Этот метод описан ранее (3) и позволяет довести выход восстановления или окисления вещества продуктами радиолиза воды до величины, близкой 12 экв/100 экв. В качестве объек-



окисления была взята лейкоформа красителя метиленового голубого. Переход этого красителя в промежуточную форму (семихинон) под действием излучения установлен Свелоу (7) для растворов с высокой кислотностью, а в водных растворах с умеренной кислотностью обычно происходит восстановление до лейкооснования (8). Преимуществами этого красителя являются высокая молярная экстинкция его окрашенной формы и хорошая растворимость лейкооснования, допускающая создание концентраций, достаточно высоких для осуществления сенсibilизации.

Инертность иона нитрата по отношению к лейкооснованию в исследованной области рН (в отсутствие излучения) определила выбор этого вещества в качестве сопряженного акцептора.

В связи с чувствительностью растворов лейкооснования метиленового голубого и нитрат-иона к свету и к следам кислорода, приготовление образцов для облучения проводилось при красном свете в камере, заполненной азотом, свободным от кислорода. Лейкооснование получали восстановлением красителя цинковой пылью в кислой среде. Раствор нитрата натрия очищался от следов нитрита кипячением с азотнокислым аммонием. Оптические плотности растворов измерялись с помощью фотоэлектроколориметра типа ФЭК-М. Источником  $\gamma$ -излучения служили установки  $\text{Co}^{60}$  лабораторного типа с активностью препарата от 0,1 до 30 г-экв. радия. Мощность дозы варьировала в пределах от 0,05 до 22 г/сек. Все опыты проводили в стеклянных ампулах.

В отсутствие каких-либо реакционноспособных веществ выход окрашенной формы метиленового голубого невелик. Начальное значение выхода (рис. 1) не превышает 1 молек./100 эв и с увеличением дозы он быстро снижается до нуля.

Введение в раствор нитрата натрия в достаточно высокой концентрации (2 мол/л) оказывает значительное сенсibilизирующее действие. Выход в этом случае сильно зависит от значения рН растворов. В области высоких кислотностей ( $\text{pH} < 2,5$ ) он достигает максимального значения около 9 молек./100 эв (рис. 2). С ростом рН выход окрашенной формы довольно резко снижается, доходя в растворах с рН 8 до 0,5 молек./100 эв. Приведенная на рис. 2 кривая снята для мощности дозы в 0,05 г/сек.

Увеличение мощности дозы при облучении растворов, имеющих  $\text{pH} \leq 2,0$ , ведет к снижению выхода до значения 5,0 молек./100 эв (рис. 3, а). В таких

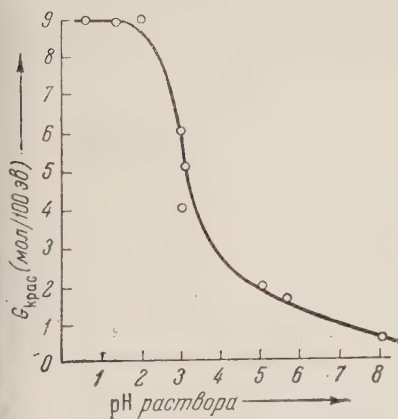


Рис. 2. Зависимость выхода окрашенной формы от рН при облучении насыщенных азотом растворов состава:  $10^{-2}$  М лейкооснования метиленового голубого и 2 М нитрата натрия (мощность дозы  $\gamma$ -излучения 0,05 г/сек.).

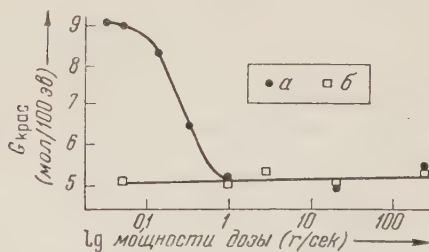


Рис. 3. Зависимость выхода красителя от мощности дозы  $\gamma$ -излучения в растворах состава:  $10^{-2}$  М лейкооснования метиленового голубого и 2 М  $\text{NaNO}_3$ . а — растворы с  $\text{pH} \leq 2$ , б — растворы с  $\text{pH} \leq 3$

условиях наблюдается также последствие. Для растворов с  $\text{pH} > 3$  эффект мощности дозы и последствие отсутствуют (рис. 3, б).

Полученные результаты можно истолковать следующим образом. Низкий выход окрашенной формы при облучении растворов лейкооснования,

не содержащих сенсibiliзирующих веществ, объясняется протеканием обратных реакций и рекомбинации радикалов, чему благоприятствует двух-эквивалентный механизм перехода лейкооснования в окрашенную форму и сравнительно высокое время существования промежуточной формы (семихинона).

Сенсибилизирующее действие ионов нитрата сводится, прежде всего, к связыванию атомов водорода с образованием менее реакционноспособных продуктов, что способствует протеканию сопряженного процесса окисления лейкоформы красителя свободными гидроксилами. Если предположить, что число пар химически активных продуктов (Н и ОН), которые могут быть вовлечены в реакции превращения растворенных веществ, достигает 12<sup>(3)</sup>, то максимальный выход окрашенной формы красителя составляет 6 молек./100 эв, что подтверждается экспериментами в случае растворов с рН 3,0 и для высоких мощностей доз в более кислых растворах. Повышение выхода до 9 молек./100 эв и последствие, наблюдающееся для растворов с рН 2,5 при высоких мощностях дозы, связано с участием в окислении лейкооснования ионов нитрита, образующихся в результате сопряженной реакции восстановления нитрата. За счет этого может образоваться до 3 молекул красителя на 100 эв (соответственно 6 ионов нитрита). В указанной области рН растворов достигается максимальное использование продуктов радиолиза воды для окисления лейкоформы красителя, а газовыделение не превышает  $G = 0,1$  молек./100 эв. Реакция окисления лейкооснования нитритом протекает сравнительно медленно, причем скорость быстро падает с увеличением рН раствора. Этим следует объяснить падение выхода в области рН от 2 до 3, а так же, как уже указывалось выше, существование эффекта мощности дозы и последствия. Дальнейшее падение выхода с ростом рН (выше 3) связано, возможно, со снижением окислительной способности свободных гидроксидов. Следует отметить, что по мере накопления в растворе конечных продуктов превращения (краситель, нитрит или продукты его восстановления), эти вещества начинают заметно конкурировать в реакциях с продуктами радиолиза воды. Вследствие этого линейности зависимости плотности окраски облучаемых растворов, как и в случае чистого раствора лейкооснования (рис. 1), нарушается в области доз  $> 1000$ г.

В заключение авторы выражают благодарность М. А. Проскурнину за ценные советы и замечания, сделанные им при выполнении работы и обсуждении ее результатов.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
15 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> N. Miller, Actions chimiques et biologiques des radiations, Paris, 1956, p. 168.  
<sup>2</sup> И. В. Верещинский, Л. П. Карпушкин, В. Н. Щеглов, Тр. 1-го Всесоюз. совещ. по радиационной хим. Изд. АН СССР, 1958, стр. 249. <sup>3</sup> В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, В. А. Шарпаты, А. А. Зансохова, Тр. 1-го Всесоюз. совещ. по радиационной хим., Изд. АН СССР, 1958, стр. 100. <sup>4</sup> W. A. Armstrong, G. A. Grant, Rad. Research, 8, № 5, 375 (1958). <sup>5</sup> W. A. Armstrong, G. A. Grant, Canad. J. Chem., 36, № 10, 1398 (1958). <sup>6</sup> А. И. Чернова, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, ЖФХ, 30, 1343 (1956). <sup>7</sup> A. J. Swallow, J. Chem. Soc., 1957, 1553. <sup>8</sup> В. Д. Орехов, А. И. Чернова, М. А. Проскурнин, Сборн. работ по радиационной хим., Изд. АН СССР, 1955, стр. 85.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ярослав КОУТЕЦКИЙ и Антонин ФИНГЕРЛАНД

**РАСЧЕТ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИХ  
СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ БОЛЬШУЮ ПОДСИСТЕМУ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 7 I 1959)

1. В в е д е н и е. Лифшиц<sup>(1)</sup>, Костер и Слетер<sup>(2)</sup> и Балдок<sup>(3)</sup> разработали метод для теоретического изучения искажений в кристалле. Этот метод был обобщен одним из нас (Я. Коутецким) и применен к общей теории поверхностных состояний в кристалле в приближении простого метода молекулярных орбит<sup>(4)</sup> и приближении самосогласованного поля<sup>(5)</sup>, а также к теории хемосорбции<sup>(6)</sup>. Мы полагаем, что этот метод может быть полезным для рассмотрения вопросов теории химической связи; по существу он является теоретическим обоснованием видоизмененного метода молекулярных орбит Дюара<sup>(7)</sup>.

Идея метода заключается в следующем. Будем изучать состояние электрона (по простому методу молекулярных орбит) или нескольких электронов (по методу самосогласованного поля), находящихся в после конфигурации атомных остатков  $S$  (под атомным остатком будем понимать атомное ядро вместе с электронами, которые не принимают участия при возникновении связи). Допустим, что система  $S$  может быть построена из отдельных подсистем атомных остатков  $D_I, D_{II}, \dots, D_R$ . Пусть по крайней мере одна из этих подсистем будет намного больше той области, в которой она пространственно соприкасается с остальными подсистемами. Тогда можно предполагать, что потенциал, действующий на электроны, в таких больших подсистемах, приблизительно тот же, что и в соответствующих частях системы  $S$ . Это будет справедливо при достаточно слабом взаимодействии рассматриваемой большой подсистемы с остальными подсистемами.

Будем искать функцию состояния электрона в системе  $S$  в виде линейных комбинаций молекулярных орбит подсистем. Для того чтобы можно было использовать свойства симметрии, в некоторых случаях целесообразно использовать при этом функции Ванниера не только для бесконечных, но и для конечных кристаллов (см., например, <sup>(6)</sup>). При этом оказывается, что можно построить линейную комбинацию молекулярных орбит отдельных больших подсистем, амплитуды которых велики только в малой части соответствующей подсистемы. Такие линейные комбинации существуют в случае кристаллов (функции Ванниера) и в случае некоторых молекул (эквивалентные орбиты).

Уравнения для искомых коэффициентов разложения собственной функции электрона по орбитам подсистем можно, как будет показано, переписать в таком виде, что они выразятся через небольшое число коэффициентов разложения функций Ванниера или эквивалентных орбит.

В качестве возможных примеров, к которым можно, по-видимому, прилагать описываемый метод расчета, укажем:

1. Молекула, возникающая из двух подсистем атомных остатков. Подсистемами будем считать первоначальные молекулы.

2. Конечный кристалл. Первоначальной системой будем считать бесконечный кристалл.

3. Хемосорбция молекулы. В качестве подсистемы можно подобрать молекулу и конечный кристалл или молекулу и бесконечный кристалл.



4. Полиен. Здесь первоначальной системой может служить бесконечная цепь атомов, соединенных двойными связями.

Ниже будет показано, как данная программа может быть реализована в приближенных методах молекулярных орбит и самосогласованного поля.

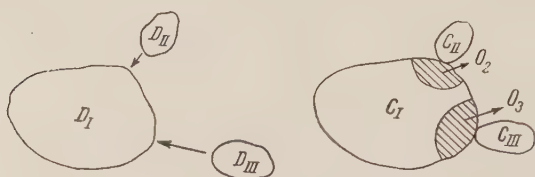


Рис. 1. Схематическое изображение системы  $S$ .  $D_I, D_{II}, D_{III}$  — подсистемы;  $C_I, C_{II}, C_{III}$  — части системы  $S$ , присоединенные к подсистемам  $D_I, D_{II}, D_{III}$ ;  $O_2, O_3$  — области, в которых не находятся матричные элементы  $V_{ik}^{\alpha\beta}$ , которыми можно было бы пренебречь

II. Простой метод молекулярных орбит. Предположим, что нам известна собственная функция  $\Psi$  и собственные значения  $E$  одноэлектронных гамильтонианов  $H^\alpha$ :

$$H^\alpha \phi_i^\alpha = E_i^\alpha \phi_i^\alpha$$

$$(\alpha = I, \dots, R), \quad (1)$$

где  $H^\alpha = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^\alpha$ ,  $V^\alpha$  — эффективный потенциал

действующий на избранный электрон в отдельной подсистеме  $D^\alpha$ . Состояние электрона в системе  $S$  дано решением уравнения Шредингера

$$H\Phi = W\Phi, \quad \text{где } H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V. \quad (2)$$

Решение  $\Phi$  уравнения (2) можно представить в виде линейной комбинации конечного числа  $N$  характеристических функций, удовлетворяющих уравнению (1), где

$$N = \sum_{\alpha=I}^R N^\alpha. \quad (3)$$

Можно при помощи унитарных преобразований перейти от молекулярных орбит к функциям, которые с достаточной степенью точности можно считать локализованными в некоторой части подсистемы<sup>(9)</sup>. Если подходящим способом подобрать  $N^\alpha$ , то эти преобразования можно написать в виде

$$\varphi_r^\alpha = \sum_{i=0}^{N^\alpha-1} C_{ir}^{\alpha*} \phi_i^\alpha, \quad \phi_i^\alpha = \sum_{r=0}^{N^\alpha-1} C_{ir}^\alpha \varphi_r^\alpha \quad (4)$$

(не исключая тождественного преобразования). Решение уравнения (2) берем в виде линейной комбинации

$$\Phi = \sum_{\alpha=I}^R \sum_{j=0}^{N^\alpha-1} d_j^\alpha \varphi_j^\alpha. \quad (5)$$

Уравнение (5) можно представить в виде

$$\Phi = \sum_{\alpha=I}^R \sum_{j=0}^{N^\alpha-1} d_j^\alpha \varphi_j^\alpha, \quad \text{где } N^\alpha \ll N. \quad (6)$$

В качестве  $N^\alpha$  для бесконечной системы берем целое кратное число элементарных ячеек циклического кристалла. Обычным вариационным способом получим для коэффициентов уравнения (5) условия

$$\sum_{i=0}^R \sum_{k=0}^{N^\alpha-1} d_k^\beta P_{jk}^{\alpha\beta} = 0 \quad (\alpha = I, \dots, R; j = 0, \dots, N^\alpha - 1), \quad (7)$$

где

$$P_{jk}^{\alpha\beta} = \int \varphi_j^{\alpha*} [H^\beta + (V - V^\beta) - W] \varphi_k^\beta d\tau. \quad (8)$$



Если воспользоваться соотношением

$$H^\alpha \varphi_j^\alpha = \sum_{s=0}^{N^\alpha-1} \varepsilon_{js}^\alpha \varphi_s^\alpha, \quad \text{где } \varepsilon_{js}^\alpha = \sum_{r=0}^{N^\alpha-1} C_{rj}^{*\alpha} E_r^\alpha C_{rs}^\alpha, \quad (9)$$

то можем уравнение (7) привести к виду

$$\sum_{\beta=1}^R \sum_{k=0}^{P^\beta-1} d_k^\beta [(\varepsilon_{ki}^\alpha - W \delta_{ik}) \delta_{\alpha\beta} + V_{jk}^{\alpha\beta}] = 0, \quad (10)$$

где матрица интегралов возмущения определена следующим образом:

$$V_{jk}^{\alpha\beta} = \sum_{s=0}^{N^\alpha-1} \varepsilon_{ks}^\beta S_{js}^{\alpha\beta} - W S_{jk}^{\alpha\beta} + V_{jk}'^{\alpha\beta}, \quad \alpha \neq \beta; \quad V_{jk}^{\alpha\alpha} = V_{jk}'^{\alpha\alpha}; \quad (11)$$

$$S_{js}^{\alpha\beta} = \int \varphi_j^{*\alpha} \varphi_s^\beta d\tau; \quad V_{jk}'^{\alpha\beta} = \int \varphi_j^{*\alpha} (V - V^\beta) \varphi_k^\beta d\tau. \quad (12)$$

Этот обычный вид уравнений для коэффициентов разложения в случае больших систем мало пригоден, так как система однородных линейных уравнений (10) состоит из весьма большого числа уравнений. Эту трудность можно обойти следующим способом. Уравнение (10) умножим на  $C_{pi}^{*\alpha}$  и проведем суммирование по  $i$ . Если воспользоваться определением  $\varepsilon_{js}^\alpha$  (9) и тем, что преобразование унитарно, то получим

$$\sum_{i=0}^{P^\alpha-1} C_{pi}^{*\alpha} C_{ri}^\alpha + \sum_{i=P^\alpha}^{N^\alpha-1} C_{pi}^{*\alpha} C_{ri}^\alpha = \delta_{pr},$$

$$\sum_{k=0}^{P^\alpha-1} d_p^\alpha C_{pk}^{*\alpha} (E_p^\alpha - W) = \sum_{k=0}^{P^\alpha-1} \sum_{i=P^\alpha}^{N^\alpha-1} \varepsilon_{ki}^\alpha C_{pi}^{*\alpha} - \sum_{\beta=1}^R \sum_{k=0}^{P^\beta-1} \sum_{i=0}^{P^\alpha-1} d_k^\beta C_{pi}^{*\alpha} V_{ik}^{\alpha\beta} \quad (13)$$

$$(\alpha = 1, \dots, R; p = 0, \dots, N^\alpha - 1).$$

Предполагая, что

$$(E_p^\alpha - W) \neq 0, \quad (14)$$

получим после деления на выражение  $E_p^\alpha - W$ , умножения на  $C_{ps}^\alpha$  и суммирования по  $P^\alpha - 1$

$$\sum_{k=0}^{P^\alpha-1} d_k^\alpha \delta_{ks} = \sum_{\beta=1}^R \sum_{i=0}^{P^\beta-1} \sum_{k=0}^{P^\alpha-1} L_{si}^\alpha V_{ik}^{\alpha\beta} d_k^\beta - \sum_{i=P^\alpha}^{N^\alpha-1} \sum_{k=0}^{P^\alpha-1} L_{si}^\alpha \varepsilon_{ki}^\alpha d_k^\alpha \quad (15)$$

$$(\alpha = 1, \dots, R; s = 0, \dots, N^\alpha - 1),$$

где

$$L_{si}^\alpha = \sum_{p=0}^{N^\alpha-1} \frac{C_{pi}^{*\alpha} C_{ps}^\alpha}{W - E_p^\alpha}. \quad (16)$$

Так как  $k < P^\alpha$ , то  $\delta_{ks} = 0$  для  $s \geq P^\alpha$ , так что система уравнений (15) дает две подсистемы:

$$d_s^\alpha = \sum_{\beta=1}^R \sum_{i=0}^{P^\beta-1} \sum_{k=0}^{P^\alpha-1} L_{si}^\alpha V_{ik}^{\alpha\beta} d_k^\beta - \sum_{i=P^\alpha}^{N^\alpha-1} \sum_{k=0}^{P^\alpha-1} L_{si}^\alpha \varepsilon_{ki}^\alpha d_k^\alpha \quad (15a)$$

$$(\alpha = 1, \dots, R; s = 0, \dots, P^\alpha - 1);$$

$$0 = \sum_{\beta=1}^R \sum_{i=0}^{P^\beta-1} \sum_{k=0}^{P^\alpha-1} L_{si}^\alpha V_{ik}^{\alpha\beta} d_k^\beta - \sum_{i=P^\alpha}^{N^\alpha-1} \sum_{k=0}^{P^\alpha-1} L_{si}^\alpha \varepsilon_{ki}^\alpha d_k^\alpha \quad (15b)$$

$$(\alpha = 1, \dots, R; s = P^\alpha, \dots, N^\alpha - 1).$$

Уравнениями (15) можно успешно воспользоваться, когда матричные элементы потенциала возмущения  $V_{ik}^{\alpha\beta}$  существенно отличны от нуля только для малого числа индексов  $k$ . Если и второе суммирование в правой части уравнений (15) содержит малое число членов, то данный вид уравнений пригоден также в случае, когда  $P^\alpha < N^\alpha$ .

Система (15a) является в сущности однородной, так что условие разрешимости гласит:

$$\det |D| = \det \left| \sum_{i=0}^{P^\alpha-1} L_{si}^\alpha V_{ik}^{\alpha\beta} - \sum_{i=P^\alpha}^{N^\alpha-1} L_{si}^\alpha \varepsilon_{ki}^\alpha \delta_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{sk} \right| = 0. \quad (17)$$

Из найденных корней необходимо, конечно, выбрать такие, для которых одновременно удовлетворена система (15б). Благодаря исчезновению коэффициентов, имеющих индексы больше некоторых, матрицу можно привести к виду

$$D = \begin{pmatrix} \overline{D_1} & \overline{0} \\ \vdots & \vdots \\ 1 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 1 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

так что условием разрешимости (17) будет служить

$$\det |D_1| = 0. \quad (18)$$

III. Метод самосогласованного поля. Если воспользоваться методом самосогласованного поля, то можно получить соотношения, аналогичные (15) — (18). При этом, однако, необходимо сделать допущение, что уравнения Хартри — Фока для рассматриваемой системы  $S$  и  $D_I, \dots, D_R$  сводятся к задаче типа

$$F^\alpha \psi_i^\alpha = E_i^\alpha \psi_i^\alpha, \quad F \Phi_j = W_j \Phi_j, \quad (19)$$

где  $F^\alpha, F$  — операторы Хартри — Фока для соответствующих систем;  $\psi_i^\alpha, \Phi_j$  — молекулярные орбиты;  $E_i^\alpha, W_j$  — энергии орбит. Известно, что метод самосогласованного поля не должен всегда приводить к уравнениям вида (19), однако приближенно они выполняются всегда<sup>(10)</sup>. Было показано<sup>(4)</sup>, что существуют линейные комбинации характеристических функций оператора Хартри — Фока для бесконечного кристалла, которые обладают свойствами, аналогичными свойствам функций Ванниера (например, в смысле локализации). Для молекул можно также построить функции, аналогичные эквивалентным орбитам<sup>(11)</sup>. Существует, таким образом, полная аналогия между формулировкой нашей проблемы в рамках простого метода молекулярных орбит и метода самосогласованного поля.

Институт физической химии  
Чехословацкой Академии наук  
Прага, ЧСР

Поступило  
22 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, **17**, 1017 (1947); **17**, 1076 (1947). <sup>2</sup> G. F. Koster, J. C. Slater, Phys. Rev., **95**, 1167 (1954); **96**, 1208 (1954). <sup>3</sup> G. R. Baldock, Proc. Cambr. Phil. Soc., **48**, 457 (1952). <sup>4</sup> J. Koutecký, Phys. Rev., **108**, 13 (1957). <sup>5</sup> J. Koutecký, Čs. časopis pro fysiku, **8**, 153 (1958). <sup>6</sup> J. Koutecký, Zs. Elektrochem., **60**, 835 (1956). <sup>7</sup> J. Koutecký, R. Zahradník (не опубликовано). <sup>8</sup> M. J. S. Dewar, Proc. Cambr. Phil. Soc., **36**, 193 (1940). <sup>9</sup> G. Pavzen, Phys. Rev., **89**, 237 (1953). <sup>10</sup> H. C. Longuet-Higgins, J. A. Pople, Proc. Phys. Soc., A **68**, 591 (1955). <sup>11</sup> J. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc., A **198**, 1 (1949).

И. В. МЕЛИХОВ, М. С. МЕРКУЛОВА и Г. ЭВАЛЬД

# ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СООСЖДЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 29 XII 1958)

В последнее время в промышленности и исследовательской практике широко применяются кристаллы, содержащие малые количества неизоморфной примеси. В большинстве случаев такого рода примеси образуют с основным веществом кристалла твердые растворы с ограниченной смешиваемостью. Мы попытались выявить закономерности распределения примеси между кристаллами макрокомпонента, с которым примесь образует твердый раствор с ограниченной смешиваемостью, и пересыщенным раствором (переохлажденным расплавом).

Рассмотрим механизм соосаждения примеси с кристаллами, растущими в пересыщенном растворе при интенсивном перемешивании жидкой фазы. Первой стадией процесса соосаждения примеси с осадком является взаимодействие примеси с поверхностью раздела фаз. Кристалл способен расти в растворе только в том случае, если пересыщение у фронта кристаллизации  $S$  равно или больше определенного минимального пересыщения  $S_0$  (1). Если  $S < S_0$ , то между поверхностью и раствором происходит адсорбционный динамический обмен. Если скорость обмена значительно больше скорости диффузии компонентов раствора через поверхностный диффузионный слой, то устанавливается подвижное равновесие между поверхностью кристаллов и раствором у фронта кристаллизации в любой момент времени  $\tau$ . Условием подвижного равновесия является равенство скоростей адсорбции примеси  $V_a$  и десорбции примеси с поверхности кристаллов  $V_d$ :

$$V_a = \alpha (A - \theta) C_\tau, \quad (1)$$

$$V_d = \beta \theta, \quad (2)$$

где  $A$  — общее количество мест на  $1 \text{ см}^2$  поверхности, доступных для адсорбции примеси;  $\theta$  — количество адсорбированных ионов на  $1 \text{ см}^2$  поверхности в момент времени  $\tau$ ;  $C_\tau$  — концентрация примеси у фронта кристаллизации в момент времени  $\tau$ ;  $\alpha$  и  $\beta$  — константы.

Из условий равновесия находим (2), что вес макрокомпонента  $q$  на поверхности  $1 \text{ см}^2$  будет:

$$q = \frac{\frac{\alpha}{\beta} n A C_\tau}{1 + \frac{\alpha}{\beta} C_\tau}, \quad (3)$$

где  $n$  — вес адсорбируемого иона.

Когда пересыщение у фронта кристаллизации достигнет  $S_0$ , то происходит нарастание монослоя макрокомпонента  $dy$  на поверхности кристаллов. При этом может наблюдаться частичная десорбция примеси. Концентрация примеси  $dx/dy$  в поверхностном монослое определится равенством

$$C_{\tau b} = \frac{dx}{dy} = \frac{\alpha}{\beta R} A n \frac{C_\tau}{1 + \frac{\alpha}{\beta} C_\tau}, \quad (4)$$

где  $R$  — коэффициент дополнительной десорбции;  $C_t$  — концентрация примеси у фронта кристаллизации в момент, когда  $S = S_0$ . Если взаимодействие примеси с поверхностью кристаллов таково, что  $\frac{\alpha}{\beta} C_t \ll 1$ , то

$$C_{\text{ТВ}} = \frac{dx}{dy} = \frac{\alpha}{\beta R} An C_t = \lambda C_t. \quad (4a)$$

Результаты интегрирования уравнений (4) и (4a) будут различны в зависимости от условий образования и роста кристаллов твердой фазы. При быстром росте кристаллов в пересыщенном растворе из малого числа кристаллических зародышей примесь гомогенно распределяется по всему объему кристаллов <sup>(3)</sup>. Следовательно,  $C_{\text{ТВ}}$  не зависит от количества макрокомпонента, перешедшего в осадок, и количество микрокомпонента в осадке будет равно:

$$x = \int_0^y C_{\text{ТВ}} dy = \frac{\alpha}{\beta R} An \frac{C_t y}{1 + \frac{\alpha}{\beta} C_t}, \quad (5)$$

где  $y$  — масса осадка, который образовался к моменту времени  $t$ . Так как в любой момент времени концентрация примеси в осадке является постоянной, то  $C_t = a/b = a_0/b_0$ , где  $a$  и  $b$  — количества микро- и макрокомпонентов в растворе у фронта кристаллизации в момент времени  $t$ ;  $a_0$  и  $b_0$  — общее количество микро- и макрокомпонентов в системе.

Тогда из уравнения (4a) имеем

$$\frac{x}{y} = \lambda \frac{a}{b}. \quad (5a)$$

Подобное выражение теоретически и экспериментально получено Рилем <sup>(3)</sup>.

При медленном выращивании кристаллов (методом изотермического испарения или гомогенного осаждения) следует ожидать, что диффузия компонентов к поверхности кристаллов через поверхностный диффузионный слой обеспечивает равенство концентраций микро- и макрокомпонент у фронта кристаллизации и во всем объеме раствора в любой момент времени. В этих условиях интегрирование уравнения (4a) приводит к формуле Дернера — Госкинса <sup>(4)</sup>

$$\ln \frac{a_0 - x}{a_0} = \lambda \ln \frac{b_0 - y}{b_0}. \quad (6)$$

Интегрирование уравнения (4) дает приближенное соотношение

$$\frac{x}{y} = \frac{\lambda a_0}{b_0 + \frac{\alpha}{\beta} a_0 + \left[ b_0 (\lambda - 1) - \frac{\alpha}{\beta} a_0 \right] \left( 1 - \frac{a_0 - x}{a_0} \right)^{\frac{1}{2\lambda}}}. \quad (6a)$$

Для экспериментального подтверждения полученных соотношений было исследовано соосаждение малых количеств  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{CdCl}_2$  с кристаллами  $\text{NaCl}$ , которые образовывались при изотермическом снятии пересыщения раствора. Предварительно изучалась кинетика зарождения и роста кристаллов хлористого натрия в условиях эксперимента. Установлено, что при температуре  $25^\circ$ , пересыщении 3 — 4% и скорости перемешивания раствора 200 об/мин. происходит в течение длительного времени зарождение небольшого количества кристаллов, которые затем быстро растут. Микроскопические наблюдения показали, что средний объем кристаллов осадка линейно возрастает с увеличением количества  $\text{NaCl}$ , перешедшего в твердую фазу (рис. 1), т. е. в период роста не происходит зарождения новых центров кристаллизации. Процесс снятия пересыщения сводится к росту сравнительно небольшого числа кристаллов в пересыщенном растворе. Таким образом, экспериментальные условия образования и роста кристаллов макрокомпонента совпадают с условиями, для которых выведены соотношения (5) и (5a).



Нами было проведено исследование распределения изотопов Pb и Cd между кристаллами и насыщенным раствором NaCl в зависимости от концентрации микрокомпонента в жидкой фазе. Определение количества микрокомпонента в твердой и жидкой фазах производилось методом радиоактивных индикаторов с точностью  $\pm 3\%$ . Результаты опытов даны на рис. 2.

В предыдущих работах <sup>(5)</sup> было сделано предположение, что  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  образуют с кристаллами хлористого натрия твердые растворы ограниченной смешиваемости, следовательно в этом случае можно было ожидать применимости формулы (5). Экспериментальные данные с достаточной точностью соответствуют формуле (5) при следующих значениях

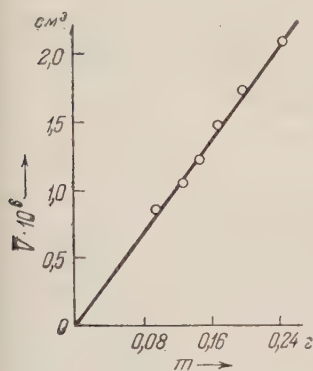


Рис. 1

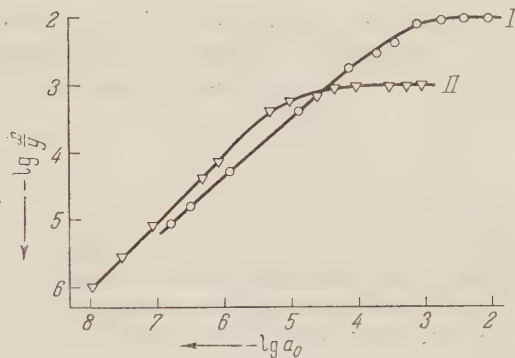


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость среднего объема кристаллов осадка от количества NaCl, перешедшего в твердую фазу

Рис. 2. Зависимость концентрации примеси в осадке от общего количества примеси в системе. I — система NaCl —  $\text{CdCl}_2$  —  $\text{H}_2\text{O}$ ; II — система NaCl —  $\text{PbCl}_2$  —  $\text{H}_2\text{O}$

коэффициентов: для системы NaCl —  $\text{PbCl}_2$  —  $\text{H}_2\text{O}$   $\alpha/\beta = 1,2 \cdot 10^5$ ,

$$\frac{An}{R} = 8,8 \cdot 10^{-4}; \quad \text{для системы NaCl — CdCl}_2\text{ — H}_2\text{O} \quad \frac{\alpha}{\beta} = 4,4 \cdot 10^3,$$

$$\frac{An}{R} = 1,0 \cdot 10^{-2}.$$

Таким образом, при экспериментальном исследовании механизма соосаждения примеси с кристаллами, растущими из пересыщенного раствора, было получено количественное соответствие с выведенными соотношениями, что позволяет сделать следующие выводы:

1. Скорость обмена поверхности с раствором у фронта кристаллизации значительно больше скорости диффузии компонентов через поверхностный диффузионный слой.

2. Количество примеси, перешедшей в твердую фазу в процессе роста кристаллов, а также распределение примеси в объеме кристаллов осадка может быть определено по формулам (5), (5а), (6) и (6а).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. Kaischew, J. Stransky, Phys. Zs., **36**, 393 (1935); M. Volmer, V. Schultze, Zs. phys. Chem., A, **156**, 1 (1931). <sup>2</sup> J. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **40** (2), 1361 (1918). <sup>3</sup> N. Riehl, Zs. phys. Chem., **14**, H. 5/6, 361 (1958). H. A. Doernner, W. M. Hoskins, J. Am. Chem. Soc., **47**, 662 (1925). М. С. Меркулова, ЖНХ, **3**, № 1 (1958); М. С. Меркулова, И. В. Мейхов, Изотопы и излучения в химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 21.

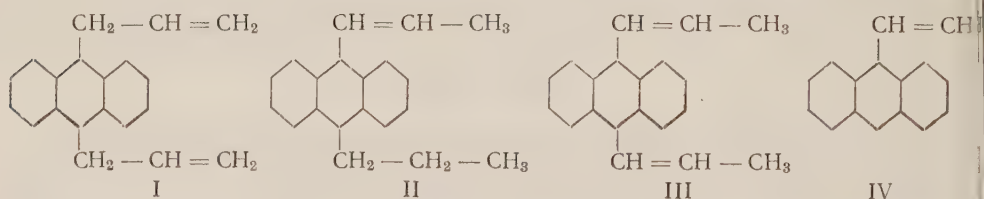
А. С. ЧЕРКАСОВ

# О ВЛИЯНИИ СОПРЯЖЕНИЯ АНТРАЦЕНОВОГО ЯДРА С ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ АЛКЕНИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 19 XII 1958)

Ранее (<sup>1-3</sup>) нами было высказано предположение, что сильное размывание колебательной структуры спектров флуоресценции (при незначительных изменениях спектров поглощения), наблюдающееся при введении в мезоположение антраценового ядра арильных заместителей, обусловлено усилением в возбужденном состоянии сопряжения бензольных колец с антраценовым, результатом чего является перестройка молекулы, которая принимает после поглощения кванта света более плоскую конфигурацию\*, причем такой измененной молекуле соответствует иная система электронных уровней, чем невозбужденной (<sup>4</sup>).

Для того чтобы получить более определенные указания, что наблюдающиеся факты объясняются именно сопряжением, нами были исследованы спектры поглощения и флуоресценции некоторых мезоалкенилпроизводных антрацена: 9,10-диаллилантацена (I), 9-*n*-проп-1'-енил-10-*n*-пропилантацена (II), 9,10-ди-*n*-проп-1'-енилантацена (III) и 9-винилантацена (IV).



Диаллилантацен (т. пл. 135—136°) получался восстановлением фенолгидразина (<sup>4</sup>) 9,10-диаллил-9,10-дигидрокси-9,10-дигидроантрацена, полученного, в свою очередь, взаимодействием  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{MgCl}$  с антрахиноном. Пропенилпропилантацен (т. пл. 124—125°) был получен (<sup>5</sup>) обработкой разбавленной соляной кислотой 9,10-ди-*n*-пропил-9,10-дигидрокси-9,10-дигидроантрацена (синтезированного из антрахинона и  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ ), а дипропенилантацен (т. пл. 164—165°) — изомеризацией диаллилантацена спиртовой калиевой щелочью (<sup>4</sup>). 9-винилантацен (т. пл. 66—67°) получался дегидратацией (<sup>6</sup>) 9- $\alpha$ -оксиэтилантацена, синтезированного восстановлением 9-ацетилантацена изопропилатом алюминия. Все использовавшиеся для спектральных исследований вещества тщательно очищались многократной перекристаллизацией и хроматографированием на окиси алюминия.

\* Плоскости бензольных колец у мезоарилпроизводных антрацена должны быть отклонены на значительный угол от плоскости антраценового ядра из-за стерического взаимодействия атомов водорода (или замещающих его групп), находящихся в *o*-положениях бензольного кольца и  $\alpha$ -положениях антраценового.

Спектры поглощения были получены с помощью спектрофотометра СФ-4, а спектры флуоресценции — с помощью монохроматора УМ-2 с фотоумножителем в качестве приемника энергии. Спектральная чувствительность последней установки была определена с помощью источника с известным распределением энергии. В качестве растворителя при исследовании спектров использовался этиловый спирт.

Исследованные в настоящей работе диалкилантрацены по своей структуре весьма близки друг к другу и отличаются тем, что в диаллилантрацене двойные связи находятся в изолированном положении относительно антраценового ядра, а в пропенилпропилантрацене и дипропенилантрацене имеются, соответственно, одна и две двойные связи в сопряженном положении. Следует отметить, что рассмотренные масштабные модели показывает, что алкенильные группы, так же как и арильные, не могут вращаться вокруг связей, соединяющих их с антраценовым ядром, из-за стерических препятствий, обусловленных перекрыванием сфер действия одного из водородных атомов алкенильной группы и водородного атома, расположенного в  $\alpha$ -положении антраценового ядра.

Спектры флуоресценции и длинноволновых полос поглощения рассматриваемых диалкилантраценов, а также соответствующего им диалкилантрацена (9,10-ди-*n*-пропилантрацена), приведены на рис. 1. На рис. 2 приведены спектры 9-винилантрацена и соответствующего ему алкилпроизводного — 9-этилантрацена \*.

Из рис. 1 видно, что влияние алкенильных заместителей, имеющих двойные связи в изолированном положении относительно антраценового ядра, аналогично влиянию алкильных заместителей, и спектры поглощения и флуоресценции 9,10-диаллилантрацена, как по своему виду, так и по своему положению, практически совпадают со спектрами 9,10-ди-*n*-пропилантрацена. Колебательная структура спектров хорошо разрешена, а величина смещения их относительно спектров антрацена мало отличается от смещения спектров у дипропилантрацена.

\* Отдельные колебательные максимумы в спектрах поглощения и флуоресценции соединений I, II, III и IV расположены, соответственно, при следующих частотах (в  $\text{см}^{-1}$ ): I — 25 200, 26 600, 28 000, 29 400, 30 800 и 24 900 (24 900), 23 500 (23 500), 22 100 (22 075),  $\sim 20\ 750$  (20 700), ( $\sim 19\ 400$ ); II — 25 050, 26 500, 27 900, 29 300,  $\sim 30\ 800$  и 23 300 (23 950), 22 550 (22 550), (21 250), ( $\sim 19\ 900$ ); III — 25 000, 26 200,  $\sim 27\ 600$ ,  $\sim 29\ 200$  и  $\sim 23\ 000$  (23 250), 21 600 (21 900), (20 600), ( $\sim 19\ 200$ ); IV — 25 900, 27 250, 28 650,  $\sim 30\ 000$ ,  $\sim 31\ 500$  и  $\sim 24\ 500$  (24 850), 23 450 (23 450),  $\sim 22\ 400$  (22 050), ( $\sim 20\ 700$ ), ( $\sim 19\ 200$ ). В скобках показано положение соответствующих максимумов в спектрах флуоресценции, полученных при температуре  $-183^\circ$ .

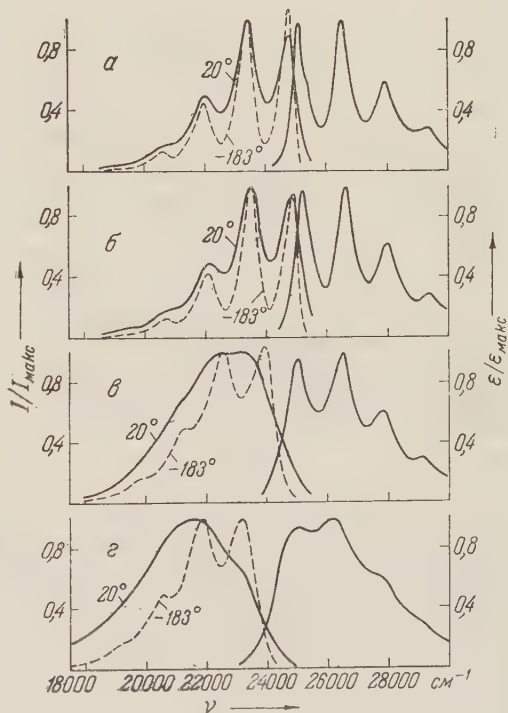


Рис. 1. Спектры флуоресценции (слева) и поглощения (справа). а — 9,10-ди-*n*-пропилантрацен; б — 9,10-диаллилантрацен; в — 9-*n*-проп-1'-енилантрацен; г — 9,10-ди-*n*-проп-1'-анилантрацен. Растворитель — этиловый спирт. По осям ординат слева отложены относительные квантовые интенсивности флуоресценции, справа — относительные молярные коэффициенты поглощения



Наличие у пропенилпропилаантрацена и дипропенилантрацена двойных связей в сопряженном положении относительно антраценового ядра весьма резко проявляется в спектрах флуоресценции, которые смещаются в сторону меньших частот значительно больше, чем спектр диаллилантрацена, и сильно размываются. Величина смещения, вызываемого одной пропенильной группой \* ( $1700\text{ см}^{-1}$ ), более чем вдвое превышает величину смещения, вызываемого аллильной группой ( $750\text{ см}^{-1}$ ). Влияние мезовинильной группы на вид спектров флуоресценции (рис. 2) оказывается сходным с влиянием мезопроепенильной группы, а величина вызываемого ею смещения ( $1575\text{ см}^{-1}$ ) также близка к таковой для пропенильной группы и сильно отличается

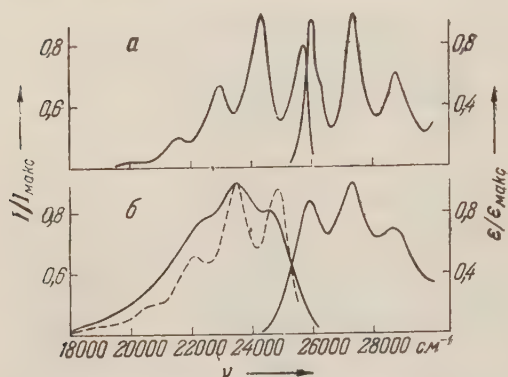


Рис. 2. Спектры флуоресценции (слева) и поглощения (справа): а — 9-этилантрацен; б — 9-винилантрацен

от величины смещения, вызываемого соответствующей аллильной (этильной) группой ( $725\text{ см}^{-1}$ ).

Размывание спектров флуоресценции у производных с заместителями, имеющими двойные связи в сопряженном положении относительно антраценового ядра, сопровождается, как это уже отмечалось ранее для других производных антрацена (<sup>1,7,9</sup>), увеличением расстояния между максимумами спектров флуоресценции и длинноволновой полосы поглощения. У 9,10-диаллилантрацена это расстояние равно  $3100\text{ см}^{-1}$  (у антрацена и его производных со структур-

ными спектрами  $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ ), а у пропенилпропилаантрацена  $3950\text{ см}^{-1}$ , у дипропенилантрацена  $4600\text{ см}^{-1}$  и у винилантрацена  $3800\text{ см}^{-1}$ .

Понижение температуры растворов исследовавшихся веществ с  $20^\circ$  до температуры кипения жидкого воздуха влияет на спектры флуоресценции производных с заместителями неконъюгационного и конъюгационного типов заметно различным образом. Если у первых наблюдается лишь улучшение разрешения колебательной структуры, то у вторых изменяется и общий характер спектров (рис. 1 и 2), и они становятся весьма похожими на обычные антраценовые спектры с характерной для них разностью между колебательными максимумами  $\sim 1400\text{ см}^{-1}$ \*\*. Кроме того, наблюдается также некоторый сдвиг их в сторону больших частот, тогда как у производных с неконъюгационными заместителями их положение или не меняется или они несколько сдвигаются в сторону меньших частот. Таким образом, понижение температуры до некоторой степени как бы уменьшает специфичность влияния заместителей конъюгационного типа, уменьшает эффект сопряжения их с антраценовым ядром.

Придерживаясь схемы, предполагающей, что для возбужденных молекул рассматриваемых соединений характерна иная равновесная ядерная конфигурация, чем для невозбужденных, описанные выше особенности влияния температуры на спектры флуоресценции, очевидно, можно объяснить тем, что для этой перестройки молекулы требуется некоторая энергия активации. Тогда понижение температуры будет сильно уменьшать скорость установления равновесия и при некоторых температурах оно за

\* Значения этой величины оказываются близкими (соответственно  $1700$  и  $1675\text{ см}^{-1}$ ) как при вычислении ее исходя из смещения максимума спектра флуоресценции 9,10-дипропенилантрацена, так и исходя из смещения максимума спектра 9-пропенил-10-н-пропилаантрацена, что указывает на аддитивность влияния этих заместителей на смещение спектров (<sup>2,7,8</sup>).

\*\* Аналогичные изменения претерпевают при понижении температуры и спектры флуоресценции мезоарилантраценов.



время жизни молекулы в возбужденном состоянии может и не установиться.

Спектры поглощения оказываются значительно менее чувствительными к наличию заместителей с двойными связями, сопряженными с антраценовым ядром. Их положение почти совпадает с положением спектров поглощения соответствующих алкилпроизводных, а колебательная структура, хотя несколько и размывается, но остается ясно выраженной. Более отчетливо проявляется влияние рассматриваемых заместителей в увеличении поглощательной способности в области длинноволновой полосы поглощения. Так сила осциллятора \* возрастает с 0,133 у диаллилантрацена (значение силы осциллятора 0,13—0,14 характерно для димезоалкилпроизводных антрацена) до 0,147 у пропенилпропилантрацена и 0,176 у дипропенилантрацена. Значение силы осциллятора у 9-винилантрацена (0,133) также заметно больше, чем у мономезоалкилантраценов (0,11—0,12).

Таким образом, на основании изучения спектров флуоресценции и поглощения производных антрацена с алкенильными заместителями можно сделать заключение, что при наличии в заместителе двойных связей в сопряженном положении относительно антраценового ядра имеет место взаимодействие  $\pi$ -электронов заместителя с  $\pi$ -электронами ядра даже при отсутствии копланарности сопряженной системы, причем это взаимодействие в возбужденном состоянии значительно сильнее, чем в невозбужденном. Сходство во влиянии на спектры флуоресценции и поглощения рассматриваемых алкенильных заместителей и арильных заместителей позволяет считать, что наблюдавшиеся ранее некоторые особенности спектров флуоресценции мезоарилантраценов также обусловлены наличием эффекта сопряжения бензольного и антраценового ядер в возбужденном состоянии при незначительности (или полном отсутствии) его в невозбужденном состоянии.

В заключение следует подчеркнуть, что спектры флуоресценции, вследствие их большой чувствительности к наличию сопряжения в молекуле, могут быть использованы для установления структуры неизвестных соединений в ряде случаев с большим успехом, чем спектры поглощения. Нужно только иметь в виду, что при наличии сильных стерических препятствий для установления близкого к копланарному расположения сопряженной системы эффект сопряжения может отсутствовать и в возбужденном состоянии.

Поступило  
10 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. С. Черкасов, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 478 (1956). <sup>2</sup> А. С. Черкасов, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, **1**, Львов, 1957. <sup>3</sup> Б. С. Непорент, ЖФХ, **30**, 1048 (1956); Труды ГОИ, **25**, 150, 1957. <sup>4</sup> К. J. Clark, J. Chem. Soc., **1956**, 1511. <sup>5</sup> G. M. Badger, J. Chem. Soc., **1952**, 1175. <sup>6</sup> E. G. E. Hawkins, J. Chem. Soc., **1957**, 3858. <sup>7</sup> А. С. Черкасов, Т. М. Вембер, Опт. и спектр., **1**, 663 (1956). <sup>8</sup> А. С. Черкасов, Опт. и спектр., **6**, № 4 (1959). <sup>9</sup> А. С. Черкасов, ЖФХ, **29**, 2209 (1955). <sup>10</sup> J. R. Platt, H. B. Klevens, Rev. Mod. Phys., **16**, 182 (1944).

\* Силы осцилляторов вычислялись по формуле  $(^{10}): f = 4,32 \cdot 10^{-8} \int \epsilon_{\nu} d\nu$ .

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. И. КАСАТОЧКИН, Г. Г. ПЕТРОВ, З. С. СМУТКИНА и З. Б. ПЕЧКОВСКАЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА КОКСОВАНИЯ УГЛЕЙ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 22 XI 1958)

Вещество основной органической массы ископаемого угля представляет собой полимер, структурные элементы которого образованы плоской ароматической сеткой атомов углерода (ядерная часть структуры) с боковыми органическими радикалами неароматической природы (периферийная

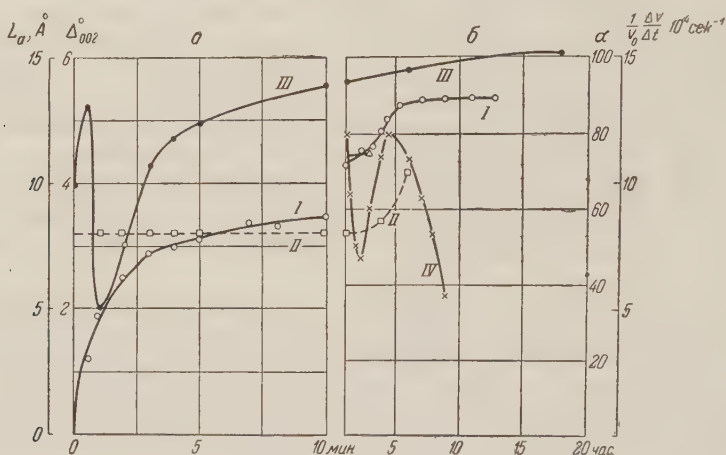


Рис. 1. Кинетические кривые для коксового угля при 500°. I — выход летучих  $\alpha$ , II — размеры углеродных сеток  $L_a$ , III — межсеточная упорядоченность  $\Delta^{\circ}_{002}$ , IV — скорость выхода летучих  $\frac{1}{v_0} \frac{\Delta v}{\Delta t}$ .  
а — первичное разложение, б — вторичное разложение

часть), содержащими углерод, водород, кислород и многие другие элементы (1). Последовательные стадии первичного и вторичного разложения, которые особенно четко разделяются во времени в изотермических условиях пиролиза угля, отвечают реакциям периферийной и ядерной части структуры, различающимся по величине энергии активации. Первичное разложение, при котором выделяется основная масса летучих веществ, характеризуется низкой энергией активации, возрастающей в процессе пиролиза до ~30—40 ккал/моль (2). Для вторичного разложения, по данным настоящего исследования, величина энергии активации имеет значения >50 ккал/моль.

Первичное разложение коксового угля при 500° (рис. 1 а) характеризуется бурным выделением летучих (кривая I) и постоянством размеров углеродных сеток  $L_a$  (кривая II), составляющих ядерную часть структуры, которые определялись по полуширине полосы 100 на рентгенограммах. На рентгенографической кривой межсеточной упорядоченности (кривая III), обратная величина которой характеризуется угловой полушириной  $\Delta^{\circ}_{002}$  полосы 002 на рентгенограммах, наблюдается минимум. Возникновение

этого минимума, отвечающего жидкотекучему состоянию угольной массы, характеризует резкое возрастание межсеточной упорядоченности, связанное с деструкцией боковых радикалов. Уменьшение межсеточной упорядоченности на дальнейших стадиях первичного разложения сопряжено с возникновением новых боковых связей между углеродными сетками. Для вторичного разложения (рис. 1 б) характерны рост углеродных сеток (II) и возникновение максимума на кривой скорости выделения летучих (IV), положение которого по оси времени зависит от температуры и природы ископаемого угля (<sup>2</sup>).

На примере изотермического разложения при 450° длиннопламенного черемховского угля ( $W^a = 1,2\%$ ;  $A^c = 6,2\%$ ;  $V^r = 49,11\%$ ;  $C^r = 79,53\%$ ;  $H^r = 5,84\%$ ) в «кипящем» слое, в токе азота, нами были изучены природа и состав продуктов синтеза в парогазовой фазе на разных стадиях пиролиза. В условиях «кипящего» слоя обеспечивается одновременное разложение угольных частиц и быстрый отвод образующихся продуктов в газовой фазе из разлагающейся массы взвешенных угольных частиц потоком нейтрального газа. Отбор продуктов производился в трех параллельных конденсационных системах с электрофильтрами и холодильниками, которые включались последовательно через определенные промежутки времени в течение процесса пиролиза угля.

На рис. 2 и табл. 1 приводится зависимость от времени пиролиза выходов дегтя и составляющих его компонентов в процентах к общим выходам летучих на каждой стадии разложения угля. Анализ дегтей производился при помощи известных методов с применением хроматографии (<sup>3</sup>). В процессе пиролиза с возрастанием степени разложения быстро увеличивается выход асфальтенов, карбенов и твердых парафинов, являющихся тяжелыми высокомолекулярными продуктами синтеза в парогазовой фазе, и их элементарный состав изменяется в сторону возрастания отношения C/H. Выход кислородсодержащих продуктов уменьшается. Эти результаты указывают на характерное для селективного процесса быстрое диспропорционирование между летучими и твердым остатком деструктирующих элементов O и H, наделяющих конечные группы молекул. Реакционная система при этом быстро обедняется O и H и создаются благоприятные условия синтеза высокополимерных веществ в газовой фазе и твердом остатке.

В условиях неселективного высокотемпературного процесса в значительной мере протекают реакции с разрывом C—C-связей и отщеплением целых фрагментов боковых радикалов, благодаря чему не происходит быстрого обеднения угля деструктирующими элементами H и O (<sup>4</sup>). Это подтверждается результатами исследования зависимости от степени разложения

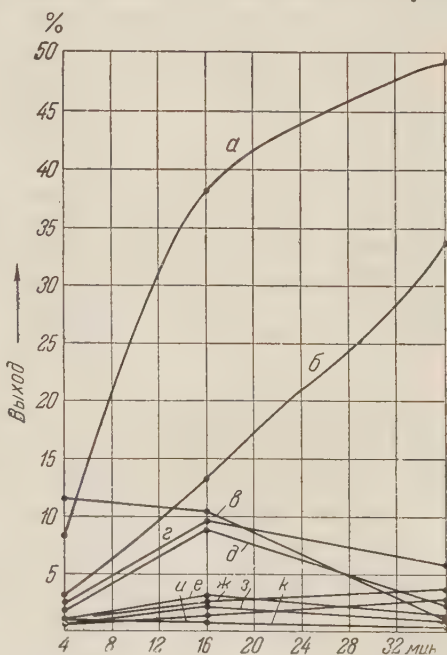


Рис. 2. Выход дегтей и их компонентов на разных стадиях разложения длиннопламенного угля в «кипящем» слое. а — смола общая, б — тяжелые продукты, в — вода пирогенетическая, г — нейтральные масла, д — парафино-нафтоновые углеводороды, е — бензольный экстракт смол, ж — ароматические углеводороды, з — фенолы, и — твердые парафины, к — ацетоновый экстракт смол

$$\alpha = \frac{V_i}{V_0},$$



Компоненты	Фракция I (до 4 мин.)		Фракция II (от 4 до 16 мин.)		Фракция III (от 16 до 36 мин.)	
	выход в % на деготь	С/Н	выход в % на деготь	С/Н	выход в % на деготь	С/Н
Твердые парафины	1,96	5,75	4,9	5,82	5,5	5,96
Парафино-нафтеновые углеводороды нейтральных масел	22,9	6,24	22,6	6,29	4,6	6,34
Ароматические углеводороды нейтральных масел	5,5	10,13	7,58	10,17	7,67	10,39
Фенолы	9,4	9,68	7,44	10,31	2,6	10,43
Основания	1,31	—	0,34	—	1,43	—
Бензольный экстракт смол	7,2	9,23	10,05	9,6	3,75	9,95
Ацетоновый экстракт смол	3,1	9,57	0,74	9,97	0,66	10,14
Асфальтены нейтральные	14,8	10,39	18,8	10,76	32,5	10,95
Асфальтены кислые	8,9	10,46	9,17	10,96	12,43	11,22
Асфальтены основного характера	1,31	—	3,82	—	4,96	—
Карбены	5,15	11,97	5,29	12,65	7,93	12,92
Фракция, растворимая в ацетоне	14,75	—	6,92	—	11	—
Всего	96,28	—	97,65	—	95,03	—
Карбонды + потери	3,72	—	2,35	—	4,97	—

отношения С/Н твердого остатка, а также суммы потери веса  $V_t$ , измеренной на динамометре с электрическим датчиком<sup>(5)</sup>, и «остаточных» летучих  $V_{ост}$  (рис. 3) для разных скоростей нагревания пробы донецкого обогащенного

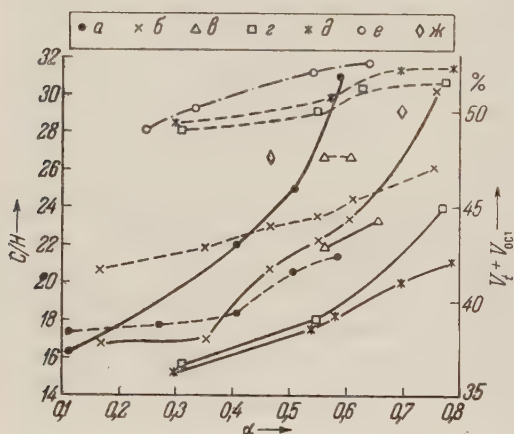


Рис. 3. Зависимость «общего» выхода летучих и отношения С/Н в твердых остатках от степени разложения. а — 3, б — 6, в — 12, г — 40, д — 100, е — 100 град/мин (без выдержки), ж — 40 град/мин (без выдержки)

газового угля ( $V_r = 44\%$ ) ( $V_{ост}$  и  $V_0$  определялись при нагревании угля и полукоксов до  $900 \pm 20^\circ$  в токе азота в течение 6 мин.).

С увеличением скорости нагревания от 3 град/мин до 100 град/мин значительно увеличивается сумма  $V_t + V_{ост}$  и становится более пологим возрастание С/Н твердого остатка. В пределах до 12 град/мин повышение скорости нагрева приводит к понижению температуры максимального выделения летучих  $T_m$ , за счет уменьшения селективности процесса и меньшего обеднения разрушающимися элементами О и Н. При скорости нагрева  $3^\circ/\text{мин}$ ,  $T_m$  728; при  $6^\circ/\text{мин}$  698; при  $12^\circ/\text{мин}$  638; при  $40^\circ/\text{мин}$  668

и при  $100^\circ/\text{мин}$  728. При увеличении скорости нагрева наблюдается повышение  $T_m$ , за счет нарастания скорости параллельных реакций прямого разрыва С—С связей, отвечающих более высоким энергиям активации.

Общая физическая картина образования кокса представляется следующей. В начальной стадии пиролиза протекает интенсивный процесс термической деструкции высокополимерного угольного вещества с выделением низкомолекулярных весьма реакционноспособных первичных летучих продуктов. При этом частицы основной органической массы угля переходят в жидкотекучее состояние так называемого метапласта<sup>(1,6)</sup>. В парогазовой фазе одновременно протекают процессы пирогенетического синтеза, тяжелая часть продуктов которого образует жидкостные прослойки между частицами. Совокупность частиц метапласта, жидкостных прослоек смолы и не-



плавленных частиц составляет пластическую массу угля, образованием которой определяется спекание и монолитность кокса. Давление выделяющихся газов, эффекты смачивания жидкими продуктами синтеза и деформация угольных частиц, временно находящихся в состоянии метастабла, являются важнейшими факторами, которые обеспечивают большую поверхность и плотность контактов между частицами. Полукок, образующийся на дальнейших стадиях первичного разложения, представляет собой систему обуглероженных угольных частиц, связанных между собой пленками углеродистых продуктов многократного пиролиза смоляных прослоек. Переход полукокса в кокс и его упрочнение определяются процессом вторичного разложения, сопряженным с дальнейшим преобразованием химических связей как в объеме угольной частицы и углеродистой прослойки, так и на их границах. В условиях молекулярных контактов это приводит к возникновению и росту пространственной сетки прочных химических связей по всему объему отдельности кокса, определяющей высокополимерную природу углеродистого вещества кокса.

Макроскопической моделью явления химического связывания поверхности частиц углеродистыми прослойками может служить изученное нами прочное сцепление поверхностей блоков кокса или графитированного углерода, между которыми нанесена прослойка пека, при соответствующей термической обработке в инертной атмосфере. Эффект прочного сцепления поверхностей блоков в этом случае определяется химическим взаимодействием с углеродистым остатком пека в процессе пиролиза и может быть назван «химической сваркой».

Неспексаемость молодых углей связана с относительно большим содержанием в них кислорода, играющего газифицирующую роль, благодаря которой уменьшается выход тяжелых продуктов пирогенетического синтеза, как полезной для спекания части летучих. Уменьшением общего выхода летучих может быть объяснена плохая спекаемость углей на последних стадиях метаморфизма. На рис. 4 приводятся графики, построенные по данным геолого-углехимической карты Донбасса<sup>(7)</sup>, которые иллюстрируют закономерное изменение спекаемости углей ряда метаморфизма, определяемой по толщине пластического слоя  $y$ <sup>(8)</sup>, в зависимости от содержания в них деструктурирующих элементов: кислорода и водорода. Резкое уменьшение спекаемости при слабом окислении угля с поглощением весьма малого количества кислорода следует объяснить отрицательным его действием на поверхность частиц, вследствие чего ухудшаются условия молекулярного контакта и «химической сварки» поверхностей частиц.

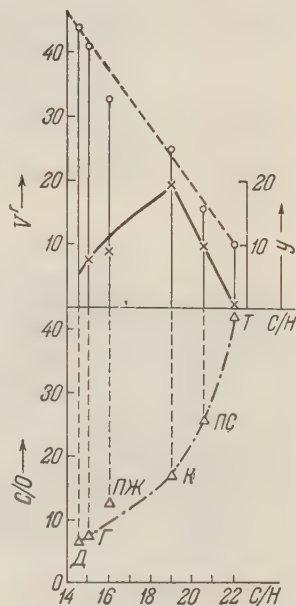


Рис. 4. Изменение элементарного состава, выхода летучих и спекаемости углей по ряду метаморфизма

Поступило  
29 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, ОТН, № 9 (1951); № 10 (1953); ДАН, 86, 759 (1952).
- <sup>2</sup> В. И. Касаточкин, З. С. Смуткина, ДАН, 113, 1315 (1957); Хим. и технол. топлива и масел, № 5 (1957).
- <sup>3</sup> Н. Г. Эдельштейн, В. А. Ланин, Тр. Инст. горюч. ископаемых АН СССР, 5, 144 (1955).
- <sup>4</sup> З. Ф. Чуханов, Изв. АН СССР, ОТН, № 8 (1954); Brennstoff-Chem., 37, № 15—16 (1956).
- <sup>5</sup> З. Б. Печковская, Зав. лаб., № 12 (1957).
- <sup>6</sup> D. W. Van Krevelen, Fuel, № 1 (1957).
- <sup>7</sup> Геолого-углехимическая карта Донецкого бассейна, в. 6 (1950).
- <sup>8</sup> Л. М. Сапожников, Каменные угли и металлургический кокс, Изд. АН СССР, 1944.

А. А. ПИРОГОВ и А. И. КОВАЛЕВ

**ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ  
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА ГИДРАТАЦИЮ  
ПЕРИКЛАЗА**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 11 XII 1958)

В работах <sup>(1,2)</sup> было показано, что на проявление периклазом способности к гидратационному твердению большое влияние оказывают поверхностно-активные добавки, вводимые в периклазовый цемент с водой затворения. В связи с этим представляет интерес исследование процесса гидратации периклаза в чистой водной среде, а также в присутствии поверхностно-активных добавок.

Для опытов был использован мелкодисперсный периклаз, полученный путем обжига тальского магнезита в селитовой печи при 1200° с 4-часовой выдержкой. Указанная температура обжига обеспечивает возможность получения периклазового цемента высокой активности <sup>(3)</sup>. Содержание MgO в обожженном продукте составляло 97,5%.

Полученный продукт измельчался до величины зерен менее 0,088 мм, и из этого порошка готовились суспензии либо на дистиллированной воде, либо на водных растворах хлористого и сернокислого магния плотностью 15° Бе. Наряду с этим была опробована добавка к воде сульфитно-спиртовой барды (ССБ) в количестве 1% к весу препарата. Суспензии выдерживались в закрытых пробирках при комнатной температуре до 155 суток. Пробы образцов брались для исследования через 1; 3; 7; 20; 28; 60 и 155 суток гидратации. Наиболее типичные фотографии, характеризующие процессы гидратации периклаза, представлены на рис. 1—4.

При гидратации зерен периклаза в чистой воде образуются клиновидные кристаллы брусита (рис. 1а, б, в). В результате длительного хранения (28 суток и более) кристаллы брусита сильно увеличиваются в размерах, а некоторые из них расщепляются по слоям в поперечном направлении (рис. 1б и в).

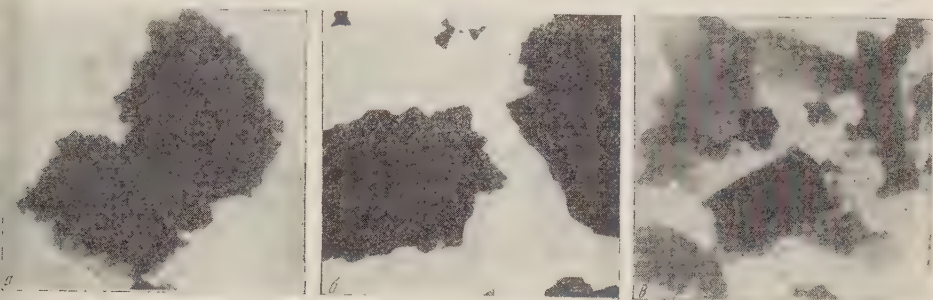
То обстоятельство, что рост кристаллов брусита наблюдается только на одной из граней частицы периклаза, объясняется, по-видимому, тем, что эта грань более деформирована при измельчении и потому является энергетически более выгодной для перестройки решетки. Кристаллы периклаза, имеющие правильную кристаллографическую огранку, способны некоторое время сохранять ее в воде без признаков гидратации.

Гидратация периклаза в воде с добавкой ССБ, являющейся поверхностно-активным веществом, протекает медленнее, чем при затворении чистой водой. Кристаллы брусита, образовавшиеся в присутствии ССБ, по размерам в несколько раз меньше кристаллов, выращенных за тот же период времени в чистой воде (ср. рис. 2б и 1б). По-видимому, ССБ, обволакивая частицу периклаза, образует адсорбционные слои, тормозящие процессы гидратации и кристаллизации продуктов гидратации, что отмечалось ранее на обычных цементах <sup>(4)</sup>.

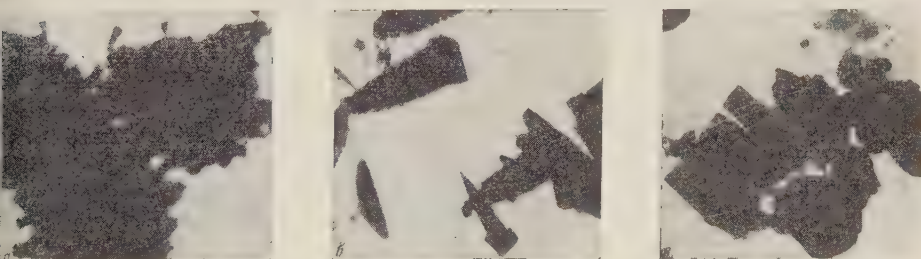
В водном растворе хлористого магния наблюдается интенсивный процесс образования геля гидроокиси магния на поверхности зерен периклаза.



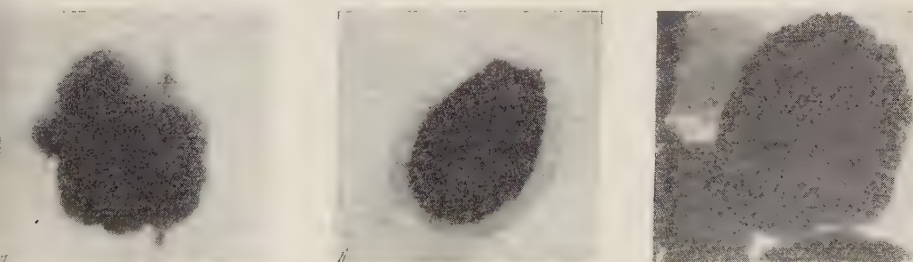
ис. 1. Гидратация мелкодисперсного периклаза в дистиллированной воде через 3 суток: (а), 28 суток (б), 155 суток (в). 10 000×



ис. 2. Гидратация мелкодисперсного периклаза в растворе ССБ через 3 суток (а), 28 суток (б), 155 суток (в). 10 000×



ис. 3. Гидратация мелкодисперсного периклаза в растворе  $MgCl_2$  через 3 суток (а), 28 суток (б), 60 суток (в). 10 000×



ис. 4. Гидратация мелкодисперсного периклаза в растворе  $MgSO_4$  через 3 суток (а), 28 суток (б), 60 суток (в). 10 000×



Частички периклаза при этом приобретают округлую форму (рис. 3а) с хорошо развитой поверхностью. К 28 суткам (рис. 3б) частицы покрываются игло-чатыми образованиями, прорастающими сквозь пленку геля, окутывающие частицу, что свидетельствует о процессах кристаллизации гидроокиси магния. При более длительной гидратации (60 суток) наблюдается увеличение размеров частиц вследствие набухания, и они приобретают более четкую сфероидальную форму (рис. 3в). В суспензии, выдержанной 155 суток, наблюдаются клиновидные обломки кристаллических образований, сходные по форме с кристаллическими частицами брусита, выращенными в водной среде.

В водном растворе сернокислого магния процесс гидратации периклаза путем гелеобразования протекает медленнее, чем в растворе хлористого магния, и более заметно развиваются игло-чатые кристаллы брусита (ср. рис. 3в и 4в).

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы. Процесс гидратации мелкодисперсного периклаза в дистиллированной воде происходит путем роста клиновидных кристаллов брусита на зернах периклаза. ССБ тормозит процесс гидратации периклаза и рост кристаллов брусита в водной среде. В водных растворах  $MgCl_2$  и  $MgSO_4$  процесс гидратации сопровождается значительным гелеобразованием, причем более интенсивным в растворе  $MgCl_2$ . Процесс кристаллизации гидроокиси магния в присутствии указанных солей протекает медленнее, чем в чистой воде, и возникающие при этом кристаллы имеют игло-видную форму.

Украинский научно-исследовательский  
институт огнеупоров

Поступило  
23 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Пирогов, Цемент, № 4, 23 (1954). <sup>2</sup> А. А. Пирогов, Сборн. научн. работ по химии и технологии силикатов, 1956, стр. 208—216. <sup>3</sup> А. А. Пирогов, Сборн. научн. тр. УНИИО, в. 2 (XLIX), 1958. <sup>4</sup> Ю. М. Бутт, Т. М. Беквич, Вяжущие вещества с поверхностно-активными добавками, 1958.



П. А. КАРПОВ

## К ВОПРОСУ О ВОЗРАСТЕ ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 21 XI 1958)

Возраст Прикаспийской впадины интересует многих исследователей. А. Д. Архангельский<sup>(1)</sup>, Н. С. Шатский<sup>(2)</sup>, М. Ф. Мирчинк и А. А. Бакиров<sup>(4)</sup>, Р. М. Пистрак<sup>(7)</sup> считали Прикаспийскую впадину структурой древнего заложения и определяли ее возраст от рифейского до эйфельского.

Следует отметить, что определение возраста впадины базировалось на общих геологических рассуждениях, не подкрепленных фактическим материалом. Поэтому результаты бурения в Саратовском Заволжье, где при движении на восток и юго-запад от г. Саратова наблюдалось сокращение мощностей девонских отложений, заставили Я. С. Эвентова<sup>(2)</sup> пересмотреть мнение о древнем заложении Прикаспийской впадины. Я. С. Эвентов считает, что Прикаспийская впадина, как самостоятельный элемент Русской платформы, выделяется с нижнепермской эпохи. Такого же мнения придерживается и Н. В. Неволин<sup>(5)</sup>.

С. П. Козленко и Н. А. Никонова<sup>(3)</sup> на основании изучения материалов вариометрических и сейсмических исследований считают, что границей между Средне-Русской и Прикаспийской плитой служит тектонический уступ, прослеженный несколько восточнее р. Волги по линии г. Сталинград — Красный Кут. По их мнению, этому уступу в теле докембрийского фундамента соответствует древний шов, вдоль которого происходили поднятия и опускания смежных территорий.

Материалы бурения, ведущегося в пределах Сталинградского правобережья, дают основание более детально осветить и вопрос о времени формирования Прикаспийской впадины и вопрос о ее западных границах с остальной частью Русской платформы.

Поскольку существование Прикаспийской впадины в девонское время ставится под сомнение, мы приведем несколько доказательств, которые, по нашему мнению, рассеивают эти сомнения.

Из сопоставления мощностей франских и фаменских отложений (табл. 1) некоторых площадей, расположенных в зоне Доно-Медведицких дислокаций и разрезов наиболее погруженных частей Московской синеклизы, видно, что территорию Доно-Медведицких дислокаций для верхнедевонского времени можно называть впадиной с большим основанием, чем Московскую синеклизу.

Действительно, мощность верхнего девона на Арчединской, Жирновской и Линевской площадях (разведочные площади Сталинградского правобе-

Таблица 1

Ярус	Арчединско-Панинская площадь, м	Жирновская площадь, м	Линевская площадь, м	Московская синеклиза (по Р. М. Пистрак (?)), м
Фаменский	600	620	740	250—255
Франский	1100	~1200	1400*	220—470

\* Нижнежигровские слои на Линевской площади на полную мощность не вскрыты.

режья) почти в 2—3 раза превышает мощность разновозрастных отложений Московской впадины.

Конечно, большие мощности отложений сами по себе еще не могут считаться доказательством того, что выявленная впадина является частью Прикаспийской синеклизы, а не локальным прогибом местного значения. Например, С. В. Тихомиров<sup>(6)</sup> сделал предположение о том, что указанная впадина соединяется на севере с Казанлинской. По его мнению, с востока впадина ограничивается Пугачевским валом, а следовательно, и не является частью Прикаспийской синеклизы. Материалы бурения, полученные в 1957—1958 гг., показывают, что на участке Арчеда — Жирное рассматриваемый

Т а б л и ц а 2

Ярус	Жирновская площадь, м	Линевская площадь, м	Багаевка *, м	Елшанка *, м
Фаменский	600—640	740	390	350
Франский	1200	~1400	380	560

\* По М. Г. Кондратьевой.

прогиб не ограничивается с востока продолжением Пугачевского вала, сливается с впадиной, расположенной в пределах современной Прикаспийской синеклизы. Об этом свидетельствует, во-первых, дальнейшее увеличение мощности девонских отложений в восточном направлении. Так, судя по электрокаротажным данным, на Иловлинской площади мощность одного фаменского яруса достигает 1000 м вместо 740 м на западнее расположенном Линевском поднятии. Во-вторых, об этом свидетельствует также и то, что в восточном и северо-восточном направлениях, по мере удаления от Воронежского массива, в породах верхнего девона (без нижнешигровских слоев) количество терригенной примеси уменьшается. В пределах Жирновской, Бахметьевской и Линевской площадей в отложениях этой части разреза отсутствуют частицы даже алевроитовой размерности. Очевидно, что восточнее упомянутых участков в это время не было источников сноса обломочного материала, и верхнедевонская впадина территории Доно-Медведицких дислокаций являлась частью Прикаспийской синеклизы, соединяющейся с Уральским морем. Последнее обстоятельство подтверждается общностью фауны Урала и районов Сталинградской области. Верхняя часть нижнешигровских слоев даже таких западных площадей, как Верховская и Ивановская, по определению В. И. Шевченко и А. И. Ляшенко, содержат фауну кыновских слоев Урала: *Uchtospirifer nalivkini* Ljasch., *Uchtospirifer menneri* Ljasch. и др. В средне- и верхнефранское время линия разделения фауны уральского типа и типа Центрального девонского поля проходила несколько восточнее.

Франские отложения Линевской площади, по определению Б. П. Марковского, А. И. Ляшенко и В. И. Шевченко, содержат уральский комплекс брахиопод с такими типичными для уральских разрезов видами, как *Hypothyridina cuboides* Sow., *H. ex gr. semilukiana* Nal., *Piramidalia simplex* Buch., *Eoreticularia* ex gr. *kotlubanica* Nal., *Pugnax* ex gr. *acuminata* Mart., *Pugnoides* cf. *triaequalis* Cass. и очень многими другими.

В 15 км на запад от Линевской площади, в пределах Жирновского поднятия, уральская фауна сменяется фауной Центрального девонского поля. Одновременно меняется и тип отложений. Битуминозные известняки замещаются биоморфными и органогенно-обломочными известняками. Резкая смена фауны и типов пород на таком коротком участке объясняется, по-видимому, наличием тектонического уступа между названными площадями. Резкое изменение мощностей начинается несколько западнее Жирновского и Бахметьевского поднятий. Так, на Кленовской площади мощность отложений франского яруса достигает 440 м, на Жирновской 1200 м, на Линевской, по-видимому, превышает 1400 м. Тот факт, что изменение типа фауны и пород происходит между Жирновской и Линевской площадями, свидетельствует о наличии крупного разлома фундамента между этими поднятиями.

Второй разлом, очевидно, проходил западнее Жирновской площади. По нашему мнению, названный уступ и является западным бортом Прикаспийской впадины верхнедевонского времени. Северный борт Прикаспийской верхнедевонской впадины намечается на Степновском поднятии, на южном крыле которого фиксируется увеличение мощности отложений.

Из сопоставления мощностей верхнедевонских отложений площадей Доно-Медведицких (Жирновская и Линеvская площади) и Саратовских Багаевка и Елшанка) дислокаций (табл. 2) следует, что северный борт верхнедевонской Прикаспийской впадины в рассматриваемом районе располагается между Жирновской и Багаевской площадью.

На картах равных мощностей (рис. 1) хорошо видно, что во франское время Прикаспийская впадина вдавалась в тело Русской плиты под прямым углом с вершиной, направленной в сторону более древнего Пачелмского прогиба (<sup>9</sup>).

Все вышеприведенные рассуждения о формировании Прикаспийской впадины относятся к верхнедевонским отложениям. Более древние породы не вскрыты в наиболее интересных для решения рассматриваемого вопроса восточных разрезах области.

На основании приведенных данных можно высказать предположение о том, что Прикаспийская впадина уже формировалась, во всяком случае, в верхнедевонское время, а не начиная с нижней перми, как считают Я. С. Эвентов (<sup>2</sup>) и Н. В. Неволин (<sup>5</sup>). Формирование

Прикаспийской впадины уже в девонский период сопровождалось разломами фундамента. Погребенный уступ, выявленный сейсмическими методами (<sup>3</sup>), является более молодым, чем фиксируемый мощностями франских отложений. По-видимому, границы Прикаспийской впадины в последующие периоды времени перемещались с запада на восток и с севера на юг. Размеры Прикаспийской впадины, как прогибающейся части Русской платформы, с течением геологического времени сокращались.

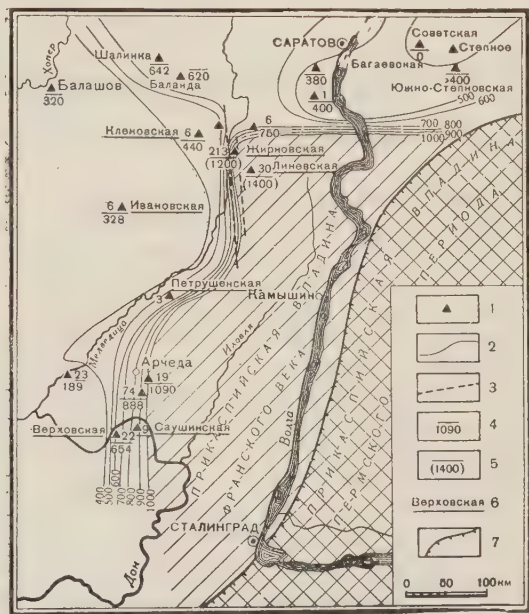


Рис. 1. Карта равных мощностей франских отложений Сталинградской обл. 1 — скважины, использованные для построения; 2 — линии равных мощностей; 3 — предполагаемые разломы; 4 — мощность франских отложений; 5 — предполагаемая мощность франских отложений в пунктах, где не вскрыты полностью нижнешигровские слои; 6 — разведочные площади Сталинградской обл.; 7 — погребенный уступ, выявленный сейсмическим методом

Поступило  
16 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Д. Архангельский, Геологическое строение и геологическая история СССР, 1947. <sup>2</sup> Я. С. Эвентов, Сов. геол., Сборн. № 52, М., 1957. <sup>3</sup> С. П. Козленко, Н. А. Никонова, ДАН, 112, № 6 (1956). <sup>4</sup> М. Ф. Мирчинк, А. А. Бакиров, Нефть, хоз., № 1 (1951). <sup>5</sup> Н. В. Неволин, Геол. нефти, № 9 (1958). <sup>6</sup> С. В. Тихомиров, Автореф. докл., Бюлл. МОИП, отдел геол., 33, в. 4 (1958). <sup>7</sup> Р. М. Пистрак, Бюлл. МОИП, отдел геол., 25, в. 2, 44 (1950). <sup>8</sup> Н. С. Шаткий, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1946). <sup>9</sup> Н. С. Шатский, Бюлл. МОИП, отдел геол., 30, в. 5, 425 (1955).



А. И. ЛЕТАВИН и Н. А. КРЫЛОВ

## О ПЕРЕХОДНОМ КОМПЛЕКСЕ ПРЕДКАВКАЗЬЯ

(Представлено академиком А. Л. Янишиным 18 XI 1958)

В результате буровых работ, проведенных на территории Предкавказья, в ряде мест пройден полностью платформенный комплекс и вскрыты дислоцированные и метаморфизованные породы, составляющие нижний тектонический этаж — фундамент, относимый по возрасту к палеозою. В последнее время рядом скважин наряду с этими основными комплексами вскрыт новый красноцветный комплекс, который по своему характеру не может быть отнесен ни к породам фундамента, ни к платформенному чехлу. Этот новый комплекс вскрыт на Промысловской (скв. №№ 5 и 13), на Озек-Суатской (скв. №№ 10, 21, 30, 65 и 69), Нагутской (опорная скв. № 1), Расшеватской (скв. № 35), Ново-Щербиновской (скв. № 6) и, возможно, Александровской (скв. №№ 27, 28) площадях (рис. 1).

Таким образом, красноцветный комплекс установлен в пределах Восточного, Центрального и Западного Предкавказья.

На Промысловской площади (скв. №№ 5 и 13) и в Озек-Суате (скв. №№ 30 и 69) рассматриваемый комплекс представлен плотными, слоистыми, некарбонатными алевролитами и плотными бесструктурными аргиллитами кирпичного цвета. Микроскопическое изучение алевролитов показывает, что они состоят в основном из угловатых зерен кварца и полевых шпатов. Реже встречаются мусковит и циркон. Из непрозрачных рудных преобладает лимонит, пирит и лейкоксен. Из вторичных присутствуют гидрослюда и карбонат по трещинам. Цемент породы глинисто-кремнистый, базальный. Кроме того, в Озек-Суате, в скв. № 21, вскрыт конгломерат, состоящий из обломков известняка, сцементированных буровато-коричневым песчано-глинистым цементом.

В Центральном Предкавказье в Нагутской опорной скважине красноцветный комплекс представлен толщей конгломератов, гравелитов и песчаников. Среди обломков пород, достигающих 3 см в диаметре, встречаются гальки гранита, кварцита, кварца, глинистых сланцев, доломита и других пород. Цемент конгломератов песчано-глинистый, окрашенный окислами железа в темно-бурые тона.

На Александровской площади, в скв. № 28, рассматриваемый комплекс сложен глинисто-алевролитовыми, плотными, некарбонатными породами темно-коричневого цвета с включениями светло-серых пятен и стяжений.

На Расшеватской площади, в скв. № 35, красноцветный комплекс представлен толщей конгломератов. Среди слабо окатанных обломков пород, достигающих в диаметре 2—3 см, встречаются гальки темных глинистых сланцев, белого кварца и реже известняков. Цемент породы глинисто-карбонатный.

Красноцветный комплекс, вскрытый на Ново-Щербиновской площади (скв. № 6) сложен глинисто-алевролитовой слабокарбонатной бесструктурной породой с единичными включениями плохо окатанных обломков кварца.



Как видно из этого краткого описания, красноцветный комплекс характеризуется довольно однообразным литологическим составом и повсеместно представлен красноцветными песчано-глинистыми породами, переходящими местами в конгломераты. Отсортированность зерен в этих породах плохая. Как правило, породы массивны, бесструктурны. В единичных кервах, где была обнаружена слоистость (Озек-Суат, Промысловская), удалось замерить углы наклона слоев, которые составляют  $15-45^\circ$ . Наклон слоев может быть обусловлен как тектоническими причинами, так и косой слоистостью, а скорее всего и тем, и другим.



рис. 1. Обзорная карта. 1 — площади, в пределах которых вскрыт переходный красноцветный комплекс, 2 — площади, в пределах которых вскрыт фундамент, но переходный красноцветный комплекс отсутствует

Таким образом, красноцветные отложения, вскрытые в Предкавказье, следует рассматривать как отложения переходного тектонического комплекса, выделяемого рядом исследователей в смежных районах эпигерцинской платформы (2, 3, 8, 9).

Вскрытые мощности этого комплекса достигают 80 м в Восточном Предкавказье (скв. № 13 Промысловской площади), 64 м в Центральном Предкавказье (Нагутская опорная скважина) и около 10 м в Западном Предкавказье (скв. № 6 Ново-Щербиновской площади).

Красноцветный комплекс залегает с резким угловым несогласием на различных по составу и возрасту породах фундамента от нижнего карбона в Западном Предкавказье до верхнего карбона в Восточном Предкавказье, перекрывается различными по возрасту нормальными платформенными отложениями от нижней юры на востоке до нижнего мела на западе.

Таким образом, по стратиграфическому положению возраст красноцветного комплекса для Восточного Предкавказья может быть определен от триаса до триаса. Считая с большей или меньшей степенью вероятности красноцветный комплекс единым стратиграфическим комплексом, можно говорить о его пермо-триасовом возрасте и для других районов Предкавказья.

Распространение красноцветного комплекса находится в тесной связи с эрозийно-тектоническим рельефом фундамента.

Особенно четко эта связь обнаруживается в Восточном Предкавказье. На Промысловской и Озек-Суатской площадях красноцветный комплекс встречается на крыльях структур и отсутствует на сводах (рис. 2). Подобное распространение указывает на то, что развитие по крайней мере некоторых

платформенных структур в Предкавказье началось очень рано, до начала общего прогибания и отложения пород платформенного чехла.

В скв. № 65 Озек-Суатской площади, выше красноцветного комплекса, встречен пестроцветный конгломерат, являющийся, по-видимому, базальным слоем юры. Материалом для конгломерата послужили палеозойские породы, обнажавшиеся на своде структуры, и красноцветные породы, разбитые на погружениях.

Выделенный нами переходный красноцветный комплекс является стратиграфическим аналогом пестроцветного терригенного пермо-триасового комплекса Мангышлакского Каратау и Туар-Кыра. Однако вскрытые в Предкавказье пермо-триасовые отложения значительно отличаются от пермо-триаса Мангышлака. Это отличие станет понятным, если учесть, что на Мангышлаке осадки пермо-триаса накапливались в узкой грабенообразной

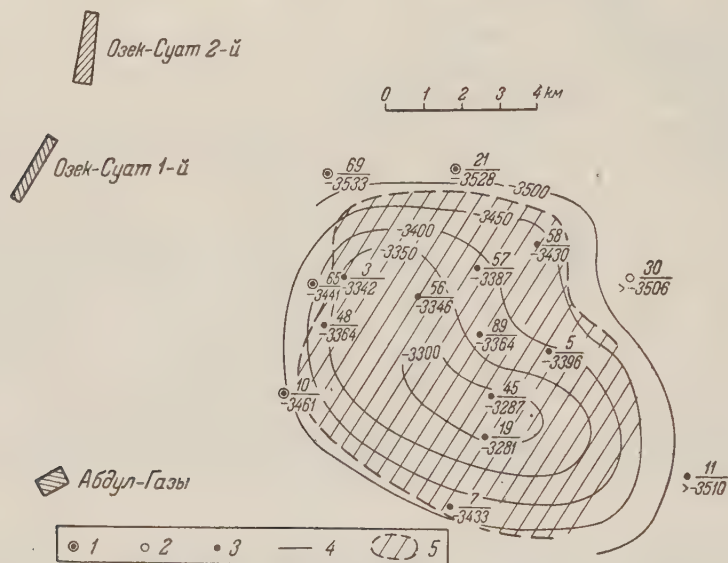


Рис. 2. Схема распространения переходного комплекса в пределах Озек-Суатской площади. 1 — скважины, вскрывшие переходный комплекс и фундамент; 2 — скважины, вскрывшие переходный комплекс; 3 — скважины, вскрывшие фундамент и не встретившие переходного комплекса; 4 — горизонталь размытой поверхности фундамента; 5 — площадь отсутствия переходного комплекса

впадине, заложенной в теле герцинского складчатого основания (<sup>4</sup>, <sup>7</sup>), в то время как осадки Туар-Кыра и Предкавказья накапливались в сравнительно пологих и неглубоких эрозионно-тектонических впадинах древнего рельефа. Поэтому мощности осадков, их литологическая характеристика и характер дислокаций значительно различаются. Вполне вероятно, что в Предкавказье также имеются структуры типа Мангышлакского Каратау, Челябинского грабена и т. д. Структуры такого типа можно ожидать в пределах Манычского прогиба.

Обнаружение переходного комплекса, имеющего пермо-триасовый возраст, дает возможность уверенно говорить о том, что на территории Предкавказья мы имеем эпигерцинскую платформу. В свете этих данных представления ряда исследователей (<sup>1</sup>, <sup>6</sup>) о раннемезозойском возрасте фундамента в значительной части Предкавказья должны быть пересмотрены. Граница герцинского и мезозойского этапа характеризовалась в Предкавказье общим поднятием, на фоне которого начали зарождаться платформенные структуры. Здесь, вероятно, имели место и глыбовые движения, в ре-

зультате которых формировались грабенообразные впадины, столь характерные для переходного этапа в пределах эпигерцинских платформ (<sup>5</sup>, <sup>8</sup>).

Московский институт нефтехимической  
и газовой промышленности  
им. И. М. Губкина

Поступило  
17 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. С. Б у р ш т а р, Приложение к журн. «Геол. нефти, № 8, 1958.  
<sup>2</sup> А. Г. Б э р, Сов. геол., № 3 (1958). <sup>3</sup> М. Е. В о с к о б о й н и к о в, ДАН, 113,  
№ 1 (1957). <sup>4</sup> Б. Ф. Д ь я к о в, Геол. нефти, № 7 (1957). <sup>5</sup> М. В. М у р а т о в,  
в сборн. Тр. совещ. по тектонике альпийской геосинклинальной области СССР, Баку, 1956.  
<sup>6</sup> В. Е. Х а и н, ДАН, 90, № 2 (1953). <sup>7</sup> В. Е. Х а и н, Геол. нефти, № 9 (1958).  
<sup>8</sup> Н. С. Ш а т с к и й, в сборн. Памяти акад. А. Д. Архангельского, Изд. АН СССР, 1951.  
<sup>9</sup> А. Л. Я н ш и н, в сборн. Памяти акад. А. Д. Архангельского, Изд. АН СССР, 1951.

А. А. НИКОНОВ

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕОТЕКТониКИ И ПАЛЕОГЕОГРАФИИ ПОЗДНЕЛЕДНИКОВЬЯ С ПОМОЩЬЮ ЭПЕЙРОГЕНИЧЕСКОГО СПЕКТРА В МАТЕРИКОВОЙ ЧАСТИ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 21 XI 1958)

Эпейрогенический спектр объективно отражает взаимодействие изостатических движений земной коры, исчезавшего ледникового покрова и позднеледниковых бассейнов, помогает восстановить палеогеографическую обстановку позднеледниковья и выявить закономерности современного строения территории.

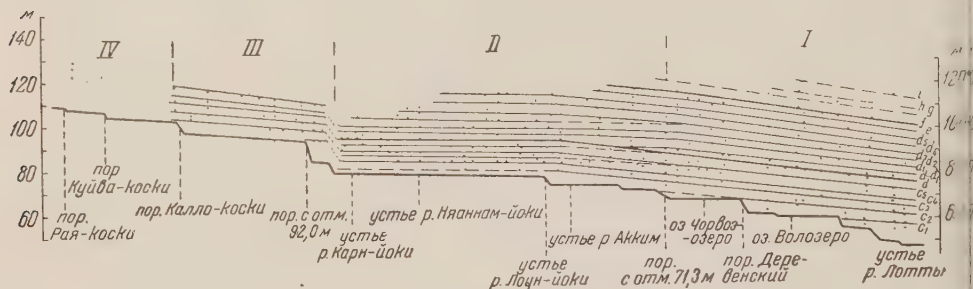


Рис. 1. Эпейрогенический спектр морских террас в Лоттинской депрессии. Объяснение в тексте

После работ В. Таннера на северном побережье Скандинавии<sup>(6)</sup> анализом эпейрогенического спектра пользовались А. А. Полканов, Г. И. Горещкий, М. А. Лаврова при восстановлении позднечетвертичной истории развития территории, занимаемой теперь бассейном р. Туломы<sup>(1-3)</sup>.

Построенный автором для материковой части Кольского полуострова эпейрогенический спектр по Лоттинской депрессии (рис. 1) дополняет имевшиеся данные и позволяет по-новому представить некоторые сложные вопросы палеогеографии позднеледниковья западной части полуострова.

Спектр построен на основании замеров высот террасовых уровней позднеледниковых бассейнов по 20 с лишним профилям. Сопоставление и датировка уровней осуществлены в соответствии со стратиграфией слагающих их осадков, для чего помимо характерных литолого-текстурных признаков осадков использованы результаты диатомового анализа (10 разрезов) и спорово-пыльцевого анализа (5 разрезов)\*.

Сравнение высотного положения и морфологии уровней, а также стратиграфии осадков позднеледниковых бассейнов дает возможность синхронизировать террасовые уровни Лоттинской депрессии с уровнями Туломо-Нотозерской, датировка которых установлена точнее<sup>(1-3)</sup>.

\* Диатомовые анализы проведены преимущественно Е. А. Черемисиновой, спорово-пыльцевые — в основном Р. М. Лебедевой. Фауна, несмотря на тщательные поиски, не была найдена. Ее отсутствие можно объяснять специфическими условиями в кутовых, определенных частях заливов.



На приводимом спектре выделяются уровни приледникового бассейна условно  $i, h, g$ ), трансгрессии Портландия ( $f, e$ ), регрессии Литторина океаническая ( $d_5, d_4, d_3, d_2, d_1, d - d_1$ ), трансгрессии Фолас ( $d, c_5, c_4, c_3, c_2, c_1$ ). Опорными являются уровни  $f$  и  $d$ . Уровень  $f$  связан с верхней морской границей и имеет яркий абразионный облик. Уровень  $d$  является сугубо аккумулятивным, и его осадки наилучшим образом охарактеризованы диатомовыми и спорово-пыльцевыми анализами.

Общий ход террасовых уровней, поднимающихся к западу и образующих расходящийся пучок, вполне соответствует известному положению о наибольшем поднятии центральных частей Фенноскандии.

Специфическим свойством рассматриваемого спектра является его неоднородность, которая выражена в наличии нарушений ровного хода уровней с одновременным изменением их морфологии и строения и в исчезновении верхних уровней на западе. По этим признакам на спектре можно выделить четыре участка, соответствующих таковым на местности.

В восточной части бассейна р. Лотты (*I* участок) уровни прямолинейны, ровны, образуют нормальную ненарушенную систему. Уровни приледникового бассейна ( $i, h, g$ ) исчезают. К западу (*II* участок) уровни преломляются, получая значительно меньший наклон; средние уровни ( $d_3, d, c_5$ ) раздваиваются, а верхние ( $f, e, d_5, d_4, d_3$ ) поочередно исчезают. На границе со следующим участком наблюдается резкий разрыв уровней — до 10 м по вертикали. В пределах *III* участка береговые основные уровни снова имеют нормальный ход, а дополнительные отсутствуют. На крайнем западе (*IV* участок) уровни как таковые вообще отсутствуют.

Резкое уменьшение наклона всех уровней при переходе ко *II* участку, их близкое к параллельному и горизонтальному расположение, раздвоение и резкое высотное несоответствие с основными уровнями *III* участка — все это согласно указывает на относительные локальные опускания в пределах *II* участка.

Это вполне подтверждается морфологическими и стратиграфическими признаками. Лоттинская депрессия в пределах *II* участка отличается большей шириной, выровненностью и заболоченностью дна. Уклон продольного профиля р. Лотты здесь минимальный. Все террасы на *II* участке, в отличие от террас *III* и особенно *I* участков, имеют ясно выраженный аккумулятивный характер и повышенную мощность слагающих их осадков, что обнаружено многочисленными естественными и искусственными разрезами. Особенно показательное сравнение двух разрезов вдоль правого берега р. Лотты на границе *II* и *III* участков. В одном из них под горизонтом горизонтальнослоистых тонкозернистых песков и супесей, мощностью 0,5 м, относимом ко времени трансгрессии Фолас, залегают до высоты 16 м над Лоттой резко отделенные от них синие ленточноподобные горизонтальнослоистые глины, датируемые временем Портландия — Литторина. В другом разрезе, удаленном от первого на 0,5 км, синие ленточноподобные глины обнаружены только до высоты 0,5 м над Лоттой; до высоты 2,0 м залегают коричнево-серые суглинки, имеющие вместе с синими глинами пологоволнистое залегание и также относящиеся ко времени Портландия — Литторина. Прорывающие их тонкозернистые пески и супеси бассейна Фолас также имеют волнистое, местами с флексурами и несимметричными изгибами залегание; их мощность — не менее 14 м.

Эти факты, как и особенности уровней *II* участка (раздвоение уровней  $d_3, d, c_5$ , пересечение уровнем  $d$  уровня  $d - d_1$ , разрыв уровней  $d_2, d_1, d, c_5, c_4$  на границе с *III* участком), согласно свидетельствуют, что опускания *I* участка в позднеледниковое время начались не позднее времени регрессии Литторина и продолжались во время трансгрессии Фолас, протекая, возможно, прерывисто.

Следовательно, в Лоттинской депрессии проявлялись дизъюнктивные дислокации поздне- и послеледниковое время, ограничивавшие блоки фундамента, поднятие которых совершалось в это время с различной ампли-

тудой. До сих пор для Кольского полуострова подобные дислокации, аналогично датированные археологическим методом, достоверно были известны только для западной части Мурманского побережья (6).

Весьма показательна и вторая из особенностей спектра — исчезновение верхних уровней к западу. На I и II участках каждый нижележащий среди уровней приледникового бассейна, трансгрессии Портландия и регрессии Литторина прослеживается к западу дальше, чем внезапно обрывающийся вышележащий. На отрезках к западу от окончания верхних, соответственно, каждый из нижележащих является фактическим верхним уровнем воздействия моря, что доказывается отсутствием выше него на соответствующем отрезке депрессии следов морской абразии и аккумуляции.

Следовательно, во время формирования каждого из этих уровней ( $i, h, g, e, d_5, d_4, d_3$ ) при изостатическом поднятии территории бассейн последовательно распространялся по освобождавшейся ото льда депрессии до места исчезновения соответствующего уровня, где был ограничен льдом. Конечно, морены и другие следы активности льда в это время отсутствуют; наоборот, характер флювиогляциальных образований, приуроченных к берегам бассейна, показывает, что лед в это время был мертв. Его убывание в депрессии к западу, по-видимому, было обусловлено преимущественно тепловым воздействием примыкавшего здесь моря.

В пределах IV участка отложения бассейна Портландия и его регрессивной стадии Литторина океаническая и Фолас не образуют четких уровней, а дают волнистые пологонаклонные поверхности. Отдельные участки горизонтальных поверхностей, сложенных морскими осадками, не имеют закономерного простираения и четких уступов, прерываются и нередко окружаются камами и озами.

Горными выработками здесь с несомненностью установлено согласное облекающее залегание водно-ледниковых и морских осадков внутри и на склонах камов и озов. Слагающие их средне- и крупнозернистые, наклонные или косослоистые пески с размывом или согласно по резкой границе залегают на тонкозернистых с четкой прибрежной слоистостью песках, включающих горизонтальные пропластки тонкослоистых супесей и суглинков. Эти тонкозернистые осадки, судя по литологическим, текстурным и палеоботаническим признакам, отложены в периферических частях залива трансгрессии Фолас и, в свою очередь, в осевых частях запада Лоттинской депрессии залегают на отложениях флювиогляциальных потоков, распространявшихся вслед за отступавшей береговой линией во время регрессии Литторина (4).

В других местах IV участка (кроме мест, где развиты горизонтальные поверхности) тонкослоистые глины и суглинки Портландия — Литторина, а иногда и покрывающие их тонкозернистые пески Фолас залегают в виде пологих складок длиной 2—10 м, высотой 0,5—2,0 м. Не только в озовых песках, но иногда и в морских осадках наблюдались разрывные смещения в виде серий микросбросов. Все эти признаки свидетельствуют о вертикальных смещениях всего комплекса осадков после их накопления.

Резкое исчезновение береговых уровней  $d_2, d_1, d - d_1, d, c$  перед участком при продолжении в его пределах соответствующих им по времени осадков, эпигенетические дислокации оседания в этих осадках и их согласное с водно-ледниковыми отложениями залегание внутри озов и камов все это заставляет говорить об отложении комплекса осадков в осевых частях запада Лоттинской депрессии на мертвый лед. Лишь после таяния льда в послеледниковое время осадки опустились на земную поверхность, испытав смещения и дислокации, а береговые уровни, естественно, при этом потеряли морфологическую четкость.

С представлением о существовании мертвого льда на западе Лоттинской депрессии во время развития бассейнов Портландия — Литторина и Фолас согласуется нахождение краевого ледникового комплекса (холмистый моренный рельеф с зандрами на дистальной стороне), пересекающего депрессию близ места резкого исчезновения названных береговых уровней.

Полученные материалы опровергают представления о сохранении льдом ктивности в позднеледниковое время, а также свидетельствуют о более аннем исчезновении льда, более раннем и глубоком проникновении позде-ледниковых бассейнов по депрессиям материковой части Кольского полу-строва, чем это считалось прежде (<sup>1,3</sup>).

Анализ эпейрогенического спектра позволяет несколько иначе подойти к определению суммарного поднятия западных материковых частей Коль-ского полуострова в поздне- и послеледниковое время.

Если верхняя морская граница в пределах IV участка принадлежит уровню  $d_2$  (абсолютная высота 125—130 м), а не максимальному уровню трансгрессии Портландия —  $f$ , то поднятие со времени максимального рас-пространения моря Портландия составит здесь около 150 м (125 м + разница ысот уровней  $d_2$  и  $f$ ). В низовьях р. Лотты оно составляет около 105 м. Поднятия со времени максимума трансгрессии Фолас соответственно выра-ются цифрами 120 и 76—80 м. Если принять хронологию Таннера (<sup>6</sup>), по которой максимум трансгрессии Портландия был около 10 500 лет назад, о легко подсчитать, что западные части Лоттинской депрессии поднимались а этот промежуток времени в среднем со скоростью 1,4—1,5 см/год, а во-точные — со скоростью 0,9—1,0 см/год.

Кольский филиал  
им. С. М. Кирова  
Академии наук СССР

Поступило  
16 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Полканов, Тр. сов. секции Асс. изуч. четвертич. периода Европы, з. 3, 63 (1937). <sup>2</sup> Г. И. Горецкий, Пробл. физич. геогр., 10, 55 (1941). <sup>3</sup> М. А. Лаврова, Изв. Всесоюзн. геогр. общ., 79, № 1 (1947). <sup>4</sup> А. А. Никонов, Е. А. Черемисинова, ДАН, 123, № 3 (1958). <sup>5</sup> А. А. Никонов, Изв. Карельск. и Кольск. филиалов АН СССР, № 1 (в печати) (1959). <sup>6</sup> V. Tanner, Fennia, № 53 (1930).



И. А. РЕЗАНОВ

## О РИФЕЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОХОТСКОГО МАССИВА

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 7 XII 1958)

Исследованиями Т. П. Вронко, И. П. Васецкого, Н. С. Чугунова, Г. Н. Чертовских и др., изучавших в 1944—1946 гг. Охотский массив, обнаружена толща кварцитов, ороговикованных сланцев и известняков, лежащая с резким угловым несогласием и базальными конгломератами на биотитовых, амфибол-пироксеновых и слюдисто-гранатовых гнейсах, относимых к архею, и, в свою очередь, несогласно перекрытая пермскими слоями. По стратиграфическому положению она условно была отнесена открывшими ее геологами к нижнему и среднему палеозою. Такой же возраст приписывался ей на разных сводных геологических картах Северо-Востока СССР и на геологической карте СССР в масштабе 1 : 2 500 000, выпущенной в 1957 г. Лишь А. А. Николаев — по аналогии с другими районами Северо-Востока СССР — предполагал более древний, рифейский (синийский), возраст этой толщи.

Летом 1957 г. в пачке известняков среди описываемых отложений мною собраны водоросли, любезно определенные В. П. Масловым. Они оказались рифейскими. Ниже дается краткая характеристика разреза двух районов Охотского массива, где рифейская толща наиболее полно обнажена, — по материалам предыдущих исследований и по собственным наблюдениям.

Первый район находится в верхнем течении р. Охоты по ее левому притоку, р. Няннаге. В 8 км от устья этого притока среди поля гнейсов в субширотном направлении протягивается полоса обнажений кварцитов и сланцев площадью приблизительно 10×4 км, образующая моноклираль с углами падения в 30—50° на северо-северо-запад. С юга контакт с гнейсами трансгрессивный: толща кварцитов и сланцев с конгломератами в основании лежит на гнейсах. С севера контакт, очевидно, тектонический. Как архейские гнейсы, так и рассматриваемая толща с северо-запада трансгрессивно и с несогласием перекрываются пермскими слоями. Разрез составлен нами в междуречье рр. Няннаги и Перми. За исключением его нижней части, — это полоса сплошных обнажений.

1. По р. Няннаге (в 2 км выше впадения в нее р. Перми) на гнейсы ложатся конгломераты, состоящие из слабоокатанной гальки и валунов подстилающих пород. Плотный известковисто-железистый цемент придает им красно-бурю окраску. Видимая мощность конгломератов 30—50 м.

2. Далее — задерновано, но, судя по разрезам И. П. Васецкого и Н. С. Чугунова, составленным в нескольких километрах восточнее в пределах той же моноклинали, выше конгломератов лежит пачка темных песчано-глинистых сланцев видимой мощностью в 100—150 м, перекрытых известняками.

3. Мраморизованные тонкополосчатые известняки серого и светло-серого цвета. Мощность 100—120 м.

4. Кварциты от светло-розового до белого цвета. В них встречаются прослои коричневатых алевролитов. Мощность всей пачки приблизительно 200 м.



5. Пачка светлых органогенных известняков мощностью не менее 100 м. В них обнаружены отпечатки водорослей, определенные В. П. Масловым как *Conophyton cylindricus* Grabau и *Collenia* sp.: первая форма, как известно, во многих районах характерна для рифейских отложений, причем не для самых верхних их свит. Указания на находки органогенных известняков в этом районе, правда меньшей мощности, имеются в отчетах И. П. Васецкого и Н. С. Чугунова. Они называли их «кольчатыми» известняками, причем И. П. Васецкий предполагал их водорослевое происхождение.

6. Кварциты розового цвета мощностью 200—250 м.

7. Сланцы черные и зеленовато-серые мощностью 70—90 м.

8. Тонкозернистые песчаники и алевролиты мощностью 50—70 м.

9. Плотные известняки с включениями пирита мощностью 200 м.

10. Алевролиты и сланцы красновато-коричневых тонов мощностью до 100 м.

11. Кварциты серого цвета мощностью 200—250 м.

Выше трансгрессивно лежат конгломераты перми. Суммарная мощность разреза 1800—1900 м.

Разрезы И. П. Васецкого и Н. С. Чугунова, составленные в этом районе, отвечают низам нашего разреза. В разрезе Н. С. Чугунова, составленном в восточной части моноклинали (на Няннага-Дальсичанском междуречье), является пачка кварцитов мощностью в 400—500 м, лежащая в основании разреза между базальными конгломератами и сланцами.

Второй обследованный нами район — междуречье Кухтуя и Ульбен, там эти отложения развиты наиболее широко. По наблюдениям Г. Н. Чертовских и нашим, породы, лежащие на архее, смяты в ряд складок субмеридионального простирания, слагающих восточное крыло Охотского массива. Последовательность этих отложений следующая:

1. Стратиграфически выше гнейсов и амфиболитов в небольшом обнажении видны кварциты с включениями гальки и валунов гнейсов и других пород. Окатанность включений средняя и хорошая; размер от 10—15 см до мелких 0,5—1 см. С учетом задернованной части мощность конгломератов достигает, вероятно, 100 м.

2. Серо-зеленые сланцы мощностью около 200 м.

3. Кварциты розового цвета. Мощность их, определенная графически, 700 м.

4. Известняки светло-серые с прослоями песчаников общей мощностью до 300 м.

5. Кварциты белые и розовые мощностью 450—500 м; в средней части встречается 15—20-метровая пачка известняков.

6. Красновато-коричневые алевролиты и сланцы (200 м), выше сменяющиеся зеленовато-серыми сланцами. Общая мощность определена графически в 800 м.

Суммарная мощность разреза приблизительно 2500 м.

Таково строение рассматриваемого комплекса в двух районах Охотского массива, где эти отложения развиты наиболее полно. В других немногочисленных выходах этих пород, лежащих везде трансгрессивно на архее, сохранились только низы разреза. На базальных конгломератах обычно лежат кварциты. Мощность их в районе оз. Хизинджа 200 м. В других местах мощность кварцитов меньше, а выше иногда сохранилась и часть следующей сланцевой пачки (р. Хурун).

Сравнивая два основных разреза, а также учитывая другие обнажения, можно видеть, что в пределах всего Охотского массива выдерживается определенная последовательность пород рифея, в которой можно выделить следующие крупные толщи.

а. Практически везде разрез начинается базальными конгломератами. Мощность их изменчива: от 20—30 до 300 м. Окатанность валунов и гальки обычно слабая, однако вверх по разрезу степень окатанности повышается.

В некоторых разрезах на междуречье Ульбеи и Кухтуя наблюдаются переходные слои, состоящие преимущественно из песчаников и кварцитов, в которые заключены отдельные хорошо окатанные гальки гнейсов. На Няннага-Дальсичанском водоразделе выше конгломератов залегают описанные Н. С. Чугуновым серые кварциты с прослоем сланцев общей мощностью в 400 м. Для конгломератов характерно изменение мощности и относительно слабая окатанность. Пачка кварцитов, описанная Н. С. Чугуновым, выклинивается на расстоянии 6 км.

б. Толща глинистых сланцев. Преобладают зеленые сланцы; реже бордово-красные и черные. Мощность сланцев, по Г. Н. Чертовских, сильно варьирует: от 30 до 600 м.

в. Толща кварцитов и окварцованных песчаников (500—1500 м), в которой встречаются пачки известняков мощностью от первых десятков метров до 300 м. Известняки менее выдержаны, чем песчаники, как по простирацию, так и вкрест его. Мощность их, даже в близко расположенных разрезах, сильно варьирует.

г. Толща сланцев. В низах ее часто развиты красновато-бурые алевролиты, которые выше сменяются темно-серыми и зеленоватыми глинистыми сланцами. Мощность ~ 400—700 м.

В районе р. Няннаги разрез заканчивается кварцитами видимой мощностью 200—250 м.

Стратиграфическое положение рассматриваемых отложений и сходство литологического состава позволяют объединять отдельные разрозненные выходы этих отложений в единый осадочный комплекс. Находка в районе р. Няннага в средней части этого комплекса *Conophyton cylindricus* позволяет распространить рифейский возраст на все другие выходы этих пород Охотского массива.

С новых позиций существенно меняются наши представления о палеозойской истории региона. В пределах всей доступной изучению территории Охотского массива породы нижнего и среднего палеозоя отсутствуют. Гнейсы, кристаллические сланцы и амфиболиты основания массива и кварциты и глинистые сланцы его древнейшего покрова несогласно перекрываются пермскими отложениями. Это позволяет считать, что в течение почти всей палеозойской эры, когда на западе (в Восточном Верхоянье), и на северо-востоке (в Колымском массиве) были прогибы, Охотский массив представлял устойчивое поднятие. Он испытал кратковременные опускания только в верхнепермскую эпоху, а затем в верхнетриасовую.

Сравнительно небольшое угловое несогласие между рифейским комплексом и пермскими отложениями, а также часто наблюдаемые одинаковые или близкие простирания этих двух толщ могут свидетельствовать о том, что сколько-нибудь значительных складкообразовательных движений в течение палеозоя здесь не было.

Институт физики Земли  
им. О. Ю. Шмидта  
Академии наук СССР

Поступило  
2 XII 1958

С. К. САМСОНОВ

НЕСКОЛЬКО СЛОВ О НОВО-КАСПИЙСКОЙ ФЛОРЕ  
ЗАПАДНОЙ ТУРКМЕНИИ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 8 XII 1958)

На побережье Каспийского моря в ряде пунктов развиты новокаспийские отложения. П. В. Федоров<sup>(4)</sup>, в течение ряда лет изучавший четвертичные отложения этого района, отмечает, что новокаспийские отложения слагают поверхность шора Келькор, Балханского шора, образуют значительную толщу на п-о. Челекен и т. д. Далее он же указывает, что под поверхностью Балханского шора, под слоем светлых илистых соленосных песков мощностью 0,1 - 0,5 м, содержащих большое количество раковин *Cardium edule* L., залегает слой торфа мощностью до 0,5 м. Торфяная залежь приурочена к наиболее пониженной средней части шора. Под торфом снова залегают серые, слегка илистые пески с *Cardium edule* L.

Образцы этого торфа были взяты автором в полевой сезон 1957 г. Сборы производились примерно в 1,5 км на юго-юго-восток от ст. Белек Ашхабадской ж. д. Образцы взяты из 36 пунктов. В сборе материала большое участие принимал Л. Ф. Пантелеев. Изучение собранного материала проводилось автором на кафедре торфяных месторождений Московского торфяного института\*.

Результатам определения ботанического состава собранных образцов и посвящена настоящая статья.

Основная масса торфа состоит из обрывков листьев, стеблей, корневищ, корешков злаков, осок и ряда других травянистых растений. Из тканей, доступных определению, большинство относится к *Fragmites communis* L. Большое количество остатков является тканями *Scirpus* sp. Довольно часто встречаются ткани корешков шейхцерии и вахты.

Помимо тканей найдено большое количество семян, среди которых были определены следующие виды (определение А. В. Домбровской): *Scirpus lacustris* L., *Nymphaea alba* L., *Nymphaea* sp., *Potamogeton* sp., *Myriophyllum* sp., *Alisma plantago-aquatica* L.

Из остатков генеративных органов можно отметить еще большое количество зигот харовых водорослей. В связи с тем, что у зигот отсутствуют коронки, более точное определение их систематического положения оказалось невозможным. Также отмечено много спорангиев *Salvinia patans* I.

Больше всего найдено семян камыша; они встречены в каждом образце. Много семян рдеста. Они преимущественно целые, хорошей сохранности. Семена кувшинки встречаются часто, но преимущественно в виде обломков, семена частухи — одиночными экземплярами.

Наибольший интерес представляют находки обрывков листьев сфагновых мхов. До сих пор не было известно, что в новокаспийское время сфагновые мхи заходили так далеко на юг, в зону пустынь.

\* Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю признательность заведующему кафедрой проф. С. Н. Тюремову, а также сотрудникам кафедры Е. Г. Скабеевой, А. В. Домбровской, С. Ф. Ефимовой и М. М. Кореневой, оказавшим большую помощь в освоении методики обработки материала и определении его ботанического состава.



Общее количество остатков, отнесенных к роду *Sphagnum* L., небольшое. Довольно плохая сохранность позволила произвести определение (Е. Г. Скабеева) только до секции. Примерно 50% образцов (более 20 экземпляров) отнесено к секции *squatosa*. Около 10 экземпляров принадлежат к секции *acutifolia*, примерно столько же — к секции *palustria*. Секция *cuspidata* представлена одиночными экземплярами.

Из других растительных остатков отмечено большое количество обломков древесины. Сохранность древесины очень плохая, удастся определить только ее принадлежность к голосеменным.

В ряде образцов были обнаружены колониальные синезеленые водоросли, определенные Н. П. Горбуновой как *Gloeotrichia* sp. Н. П. Горбунова считает, что эти водоросли характерны для пресноводных бассейнов.

В непромытых образцах наблюдалось большое количество диатомей.

Наряду с растительными остатками собрано довольно много фауны: раковинки мелких гастропод, определенные Ю. Г. Чельцовым как *Clissiniola caspica* sp. и *Clissiniola* sp., мелкие раковинки *Cardium edule* L., обломки хитиновых скелетов рачков.

Описанный выше комплекс растений по своей экологии в целом соответствует растительности неглубокого, хорошо прогреваемого солнцем пресноводного водоема, существовавшего в перерыв между двумя новокаспийскими трансгрессиями. Естественно, что период существования этого бассейна делится на ряд фаз, которые с большей или меньшей точностью можно установить, изучив послойно взятые образцы как из торфяного горизонта, так и из пограничных слоев контактирующих пород. В связи с тем, что автор впервые столкнулся с подобным типом сохранности растительных остатков, материал был собран, однако, недостаточно квалифицированно, т. е. послойного отбора образцов произведено не было. Все же некоторые выводы, пользуясь результатами, полученными после изучения ботанического состава торфа, сделать можно.

Очевидно, Балханский шор в период первой новокаспийской трансгрессии был мелководным прибрежным участком моря. При отступлении моря в пониженной части участка образовалось озеро, первоначально соленое, затем постепенно опресняемое водами, источниками которых частично могли быть весенние потоки, идущие с гор Большого Балхана, а также водами рукавов пра-Аму-Дарьи, дельта которой находилась немного южнее.

О постепенном опреснении озера говорит находка мелких ракушек *Cardium edule* L., свидетельствующих о все большем угнетении и последующем вымирании моллюска, а также находки *Clissiniola caspica* sp. и *Clissiniola* sp., живущих в солоноватой воде.

Пионерами растительности могли быть рдест, живущий в солоноватой воде, из водорослей — харовые, а по побережью — тростники. В дальнейшем, когда водоем стал пресным, но еще оставался проточным, появилась плавающая по поверхности сальвиния. К водорослям присоединяется *Gloeotrichia* sp.

В дальнейшем, очевидно, приток воды извне становится незначительным; водоем превращается в стоячее, быстро зарастающее озеро. К тростнику присоединяются заросли камыша. Появляются кувшинки, уруть, шейхцерия, вахта, частуха. Обильные остатки растений оседают на дно. Озеро заболачивается, образуется торф. На берегах заболоченного озера появляются сфагновые мхи, очевидно немного. Возможно, мхи не могли развиваться, находясь в неблагоприятных условиях, а возможно, их дальнейшему развитию помешала вторая новокаспийская трансгрессия, после которой торф оказался погребенным под поверхностью Балханского шора.

Отложениями двух новокаспийских трансгрессий и определяется возраст находящегося между ними слоя торфа, который, следовательно, относится к континентальному перерыву между трансгрессиями.



Дальнейшее изучение торфяника позволит уточнить длительность этого перерыва и получить ряд палеогеографических данных о времени образования новокаспийских отложений.

Комплексная южная геологическая экспедиция  
при Отделении геолого-географических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
2 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. С. Истомина, С. Н. Тюремнов и др., Атлас растительных остатков, встречаемых в торфе, Изд. АН СССР, 1938. <sup>2</sup> Н. Я. Кац, С. В. Кац, Атлас и определитель торфов и семян в торфах и илах, М., 1946. <sup>3</sup> К. К. Марков, Природа, № 3 (1953). <sup>4</sup> П. В. Федоров, Стратиграфия четвертичных отложений и история развития Каспийского моря, в. 10, Изд. АН СССР, 1957.

М. М. ЧАРЫГИН и И. В. БЕЗБОРОВОДА

К ИСТОРИИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ  
МЕЖДУРЕЧЬЯ ПШЕХА — КУБАНЬ НА СЕВЕРНОМ КAVKAZE  
В ВЕРХНЕЮРСКОЕ ВРЕМЯ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 15 XI 1958)

В пределах междуречья Пшеха — Кубань внутри верхнеюрской толщи можно выделить три литолого-стратиграфических комплекса, соответствующих отложениям келловейского, оксфордского и кимеридж-титонского возраста. Основываясь на материалах колонкового и разведочного бурения и материалах, полученных в результате полевых работ 1956—1957 гг., авторы пришли к некоторым соображениям относительно характера распределения мощностей и фаций для каждого из указанных выше комплексов. При построении карт фаций и мощностей на востоке, за р. Кубань, были использованы данные И. А. Конюхова<sup>(2)</sup>, а в районе нагорья Фишт и Оштен — данные В. В. Белоусова и В. М. Трошихина<sup>(1)</sup>.

В келловейское время обширная зона прогибания располагалась в пределах современной моноклинали северного склона. Ось этого прогиба проходила севернее современных выходов верхнеюрских отложений и имела субкавказское простираие. В районе Минераловодского поперечного подъема этот прогиб выполаживался и от своего юго-восточного продолжения отделялся зоной очень незначительных прогибаний. К северу от прогиба протягивалась зона поднятий, отчетливо прослеживающаяся в районе Кисловодска и Черкесска и, по-видимому, протягивающаяся дальше в северо-западном направлении. Севернее Черкесско-Кисловодской зоны поднятий в пределах современной Беломечетской синклинали, очевидно, существовал второй прогиб, хотя отложения его вскрыты пока только на северо-востоке территории. В пределах современного Майкопского выступа существовала зона относительных поднятий. Восточное крыло этого поднятия было очень пологим, а западное — осложнено системой меридиональных разломов (В. Е. Хаин\*). По этим разломам происходило сочленение Майкопского выступа с прогибом, располагавшимся к юго-западу от него. Зона наибольших прогибаний в келловейское время была приурочена к этой юго-западной области. В фациальном отношении келловейские отложения почти везде представлены осадками прибрежной и мелководной части моря. Исключение составляют отложения юго-западного прогиба, где, по-видимому, существовал более глубоководный бассейн. С севера келловейский бассейн был ограничен областью размыва, располагавшейся в пределах современного Предкавказья. Наличие северной суши было установлено работами ряда исследователей, а в настоящее время подтверждено данными опорного бурения. Граница этой суши дальше всего заходила на юг в области Минераловодского подъема. С юга келловейский бассейн ограничивался областью размыва, которая охватывала всю центральную часть Большого Кавказа, включая и осевую зону Главного хребта. На существование южной суши в последнее время указывали С. С. Кузнецов<sup>(3)</sup> и А. А. Сорский<sup>(5)</sup>. По нашим данным, присутствие южной суши, расположенной вблизи от современных выходов, ощущается в келловейское время довольно явственно: по мере продвижения на юг в отложениях келловая

\* Доклад в Московском обществе испытателей природы 24 V 1957 г.

при общем сокращении мощности увеличивается роль обломочного материала. Такая картина наблюдалась вдоль р. Белой, где глинисто-карбонатные породы, принимающие участие в сложении келловей у ст. Каменно-мостской, замещаются южнее, в районе хр. Азиштау, более песчанистыми разностями. Суша в келловейское время располагалась и в пределах Черкесско-Кисловодской зоны поднятий, о чем говорит резкое поглубение фаций в направлении к ней (рис. 1).

Геотектонический план в оксфордское время оставался таким же, как и в келловее. Северные зоны Передового хребта существовали те же два прогиба: прогиб современного северного склона и Беломечетский прогиб,

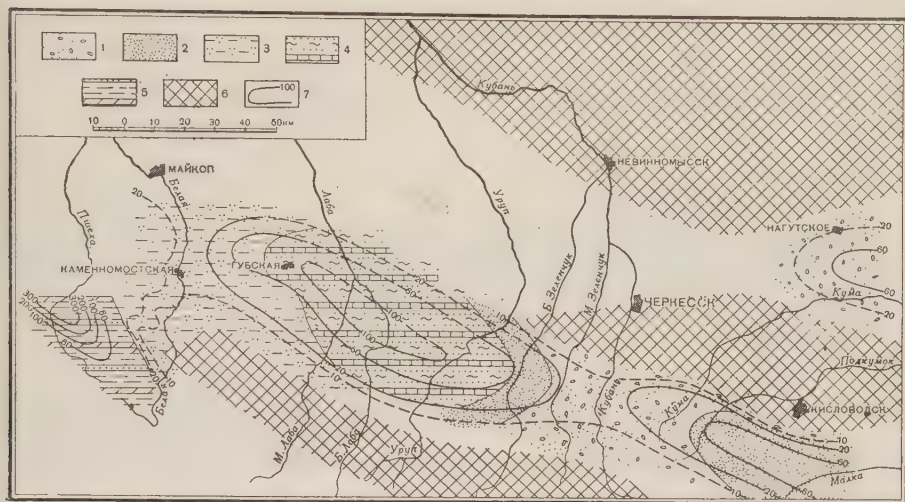


Рис. 1. Карта распределения мощностей и литофаций келловейских отложений. 1 — песчано-гравелистые породы с прослоями конгломератов; 2 — песчаники; 3 — песчано-глинистые карбонатные породы с оолитами; 4 — известняки и алевролиты с песчано-гравелистыми породами в основании; 5 — глинистые породы с редкими прослоями мергелей и известняков; 6 — области отсутствия келловейских отложений; 7 — линии равных мощностей

разделенные поднятием Черкесско-Кисловодской зоны. По-прежнему выделялись как области относительно малых прогибаний Минераловодский подъем и Майкопский выступ. К юго-западу от последнего по-прежнему располагалась зона максимальных прогибаний. По сравнению с келловейским временем в оксфорде несколько изменились очертания бассейна. Влияние южной суши почти не чувствуется, возможно, потому, что она представляла собой «низкую сушу», поступление с которой терригенного материала почти прекратилось. Суша Черкесско-Кисловодской зоны поднятия, по-видимому, соединилась с основной северной сушей, которая теперь в виде выступа заходила далеко на юг, что привело к обособлению данного бассейна от открытого моря Восточного Предкавказья. Действительно, уже с оксфордского времени в верхнеюрских отложениях описываемой территории появляются черты накопления их в условиях замкнутого морского бассейна. В оксфорде это сказывается в появлении доломитов и доломитизированных известняков (рис. 2).

Кимеридж-титонскому времени предшествовала некоторая перестройка тектонического плана: основная зона прогибаний сместилась из юго-западного прогиба в прогиб современного северного склона. В остальном тектонический план остается прежним.

В кимеридж-титонское время бассейн осадконакопления к востоку от р. Белой окончательно теряет связь с открытым морем и представляет собой лагуну, приуроченную к прогибу северного склона, в которой идет интенсивное отложение сульфатно-галоидных осадков. К востоку и западу



от этой лагуны накапливались континентальные пестроцветные толщи. Погружение пестроцветной толщи в сторону Минераловодского подъема объясняется существованием области размыва в пределах Черкесско-Кисловодской зоны поднятий. Аналогичные изменения происходят и в сторону Майкопского выступа. Источник сноса терригенного материала для района р. Белой, по-видимому, располагался где-то севернее ст. Каменно-мостской. В этом направлении происходит уменьшение мощности пестроцветной свиты, а количество песчано-гравелистых горизонтов увеличивается. Возможно, что эта область размыва располагалась на продолжении Чер-

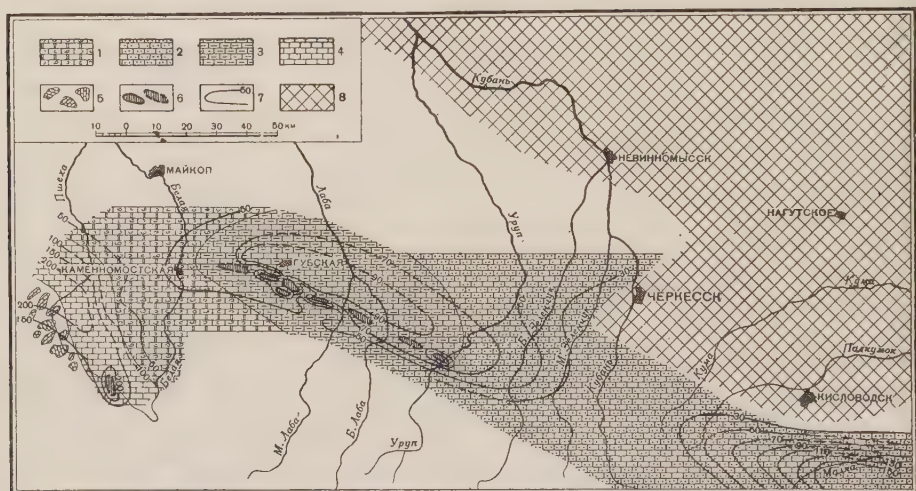


Рис. 2. Карта распределения мощностей и литофаций оксфордских отложений. 1 — органо-обломочные известняки и доломиты; 2 — песчаные известняки; 3 — брекчированные глинистые известняки, в верхней части доломитизированные; 4 — стустковые и псевдооолитовые известняки; 5 — грубые известняковые брекчии; 6 — рифовые массивы, известняные и предполагаемые; 7 — линии равных мощностей; 8 — области отсутствия оксфордских отложений

кесско-Кисловодской зоны поднятий. Терригенный материал, поступавший из этой области размыва, не достигал бассейна, располагавшегося в юго-западном прогибе. Южная суша по-прежнему оставалась низкой и почти не давала обломочного материала. Поэтому в юго-западном прогибе шло накопление карбонатных осадков (рис. 3).

Таким образом, рассмотрение мощностей и литофаций отложений верхней юры позволяет нам осветить некоторые особенности геологического развития рассматриваемого нами участка северного склона Кавказа. Одной из таких особенностей является унаследованность геотектонического режима в пределах западной половины центральной части северного склона. Несмотря на значительность предкелловейских движений, они не привели к перестройке геотектонического плана, по сравнению с нижне- и среднеюрским временем. В течение всего верхнеюрского времени, так же как и в средней юре, к северу от зоны Передового хребта существовали два прогиба: прогиб современного северного склона и расположенный севернее Беломечетский прогиб. Эти два прогиба разделялись Черкесско-Кисловодской зоной поднятий, вытянутой в субкавказском направлении. На западе, в районе р. Белой, и на востоке, в районе р. Кубань, отчетливо выделяются два крупных меридиональных подъема, обусловившие наличие поперечной к Кавказу смены литофаций верхнеюрских отложений. Восточный, или Минераловодский, поперечный подъем устанавливается и для нижне-среднеюрского времени<sup>(2)</sup>. Западный подъем, или Майкопский выступ, в нижней и средней юре проявлялся довольно слабо, и лишь с начала верхней юры он развивается как поперечная зона с устойчивыми тенденциями к поднятию.



Необходимо отметить, что все выделенные геотектонические элементы продолжали развиваться унаследованно и в течение всей последующей истории развития рассматриваемой территории. В современном структурном плане основными геоструктурными элементами ее являются Беломечетский прогиб (синклиналь) и Майкопский и Минераловодский выступы. Что касается верхнеюрского прогиба, располагавшегося на месте современного северного склона Кавказа, то он не выделяется как депрессия в связи с тем, что был втянут в общее сводовое поднятие Кавказа и в настоящее время представляет собой моноклираль северного склона.

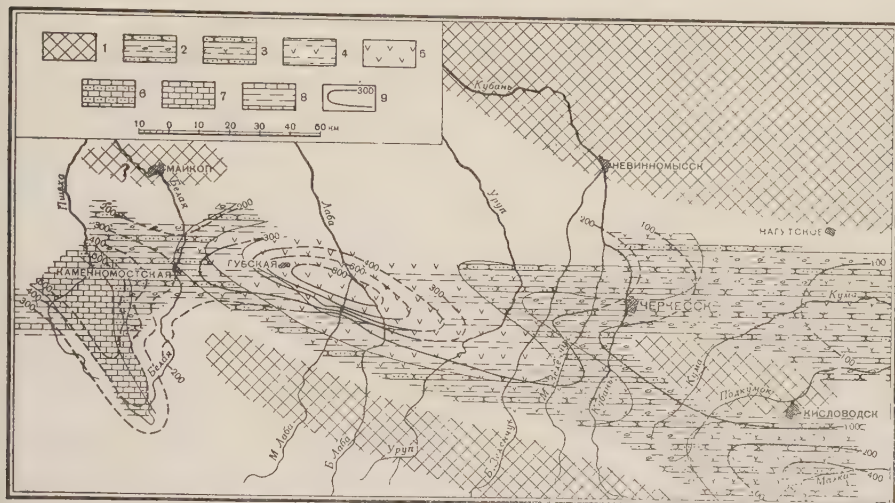


Рис. 3. Карта распределения мощностей и литофаций киммеридж-титонских отложений. 1 — области отсутствия киммеридж-титонских отложений; 2 — пестроцветные глины, песчаники и гравелиты с известняками в основании; 3 — пестроцветные глины, песчаники и гипсы с известняками в основании; 4 — пестроцветные глины, гипсы и ангидриты с известняками в основании; 5 — ангидриты и гипсы с пестроцветными глинами в верхней части; 6 — мертели и песчаные известняки; 7 — оолитовые, псевдо-оолитовые и детритусовые известняки; 8 — обломочные известняки, в верхней части переслаивающиеся с глинами; 9 — линии равных мощностей

Мощности верхнеюрских отложений в пределах описываемой территории значительно меньше, чем в районах, расположенных восточнее <sup>(2)</sup> и западнее <sup>(4)</sup>. Проследивая характер отложений верхней юры в междуречье Пшеха — Кубань следует отметить, что здесь после предкелловейских движений нет того восстановления морских, сравнительно глубоководных фаций, которое наблюдается к востоку и к западу от него.

Участок северного склона, охватывающий на западе Майкопский, а на востоке Минераловодский выступы, в верхнеюрское время в целом представлял собой обширную область, характеризовавшуюся геосинклинальными тенденциями. Прогиб современного северного склона и Беломечетский прогиб развивались как наложенные структуры второго порядка.

Московский нефтяной институт  
им. И. М. Губкина

Поступило  
14 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Белоусов, В. М. Трошихин, Зап. Всерос. минерал. общ., II сер., 66, № 3 (1937). <sup>2</sup> И. А. Конюхов, Опыт изучения мезозойских отложений Восточного Предкавказья, М., 1958. <sup>3</sup> С. С. Кузнецов, Геологическое строение средней части Северного Кавказа, М., 1956. <sup>4</sup> В. П. Ренгартен, Верхнеюрские отложения, Геология СССР, 9, Северный Кавказ, 1947. <sup>5</sup> С. С. Сорский, Сов. геол., б. 54, 1956.

А. Д. ЩЕГЛОВ

## ГЛАВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛОГЕНИИ ЮЖНОЙ ЧАСТИ ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 8 XII 1958)

В пределах южной части Западного Забайкалья отчетливо выделяются каледонская и герцинская складчатые зоны, резко отличающиеся одна от другой по геологическому строению и особенностям металлогении.

Каледонская складчатая зона располагается северо-западнее рр. Чикоты и Ингода и отделена от герцинской складчатой зоны системой крупных мезозойских впадин, вдоль которых проходят сложные разломы типа краевых швов. Последние отчетливо картируются и являются той четкой структурной линией, которая определяет в Западном Забайкалье границу между этими разновозрастными складчатыми зонами.

Большая часть территории каледонской складчатой зоны сложена разнообразными нижнепалеозойскими интрузивными образованиями, среди которых встречаются различные по своим размерам блоки осадочно-вулканогенных и карбонатных пород кембрийского возраста. Древние (докембрийские) кристаллические породы имеют в каледонской складчатой зоне ограниченное распространение. Значительные площади в каледонской складчатой зоне заняты континентальными осадочно-вулканогенными толщами, залегающими на размытой поверхности нижнепалеозойских гранитоидов. Возраст этой сложной и плохо изученной толщи датируется интервалом времени от среднего карбона до нижнего триаса включительно.

С развитием каледонской складчатой зоны связано возникновение многочисленных железорудных месторождений различных генетических типов (магматических, скарновых, гидротермальных) при подчиненном значении месторождений и рудопроявлений титана, свинца, цинка и золота.

Небольшие осадочно-метаморфические месторождения железа приурочены к осадочно-вулканогенным образованиям нижнего кембрия (Балзгинское месторождение).

С нижнепалеозойскими габбро и габбро-сиенитами связаны магматические титано-магнетитовые месторождения в пределах Малханского и Монгольского хребтов.

С последующими по времени интрузиями биотитово-роговообманковых гранитов, гранодиоритов и граносиенитов ассоциируют месторождения и рудопроявления железа скарнового и гидротермального типов. В рудах некоторых из них в заметных количествах присутствует халькопирит (например, месторождение Ара-Куорка).

В мезозойских депрессиях, заложенных на каледонском субстрате, встречаются осадочные месторождения сидеритов (Кижингинская депрессия). Кроме того, известны железорудные месторождения коры выветривания (Тайшинское месторождение).

Месторождения свинца, цинка и золота имеют незначительное распространение, причем особенности их локализации в настоящее время окончательно не выяснены. По-видимому, часть из них тесно связана с теми же интрузиями, что и месторождения железа. В некоторых золоторудных ме-

орождениях весьма часто наблюдается ассоциация золота с гематитом, в полиметаллических — галенита и сфалерита с магнетитом (Улан-Бур-исовское месторождение).

В отличие от каледонской складчатой зоны, металлогения которой бедна однообразна, с развитием герцинской складчатой зоны связано возникновение многочисленных и разнообразных месторождений олова, вольфрама, молибдена, золота, фтора, сурьмы и ртути.

В среднем палеозое (D + C) в процессе геосинклинального развития герцинской складчатой зоны в Зачикийской горной стране и Даурском хребте сформировались мощные флишеидные толщи песчаниково-сланцевых пород. В настоящее время эти образования сохранились в виде крупных реликтов синклиновых структур и, как правило, разобраны между собою интрузиями кислых и ультракислых гранитов, слагающих сложные и многофазные плутоны.

Верхнепермские прибрежноморские отложения, выявленные в последнее время в среднем течении р. Чикой, несогласно перекрывают эти крупные гранитные массивы.

Наиболее ранними месторождениями герцинского металлогенеза являются добатолитовые золото-кварцевые месторождения, парагенетически связанные с малыми интрузиями диоритов и реже гранит-порфиров (месторождения Воскресенское, Дебан-Горхон, Любавинское, Баян-Зурга и др.). В некоторых из них в значительных количествах совместно с золотом присутствует шеелит. Малые интрузии, с которыми связаны эти месторождения, в контакте с гранитными батолитами всегда несут интенсивные следы как-акклаза, часто пересекаются апофизами и дайками гранита и образуют в последних ясно опознаваемые ксенолиты. Рудные тела также метаморфизованы на контакте с батолитами, что выражается в появлении в жильном варце роговиковых структур, а также мелкочешуйчатого метаморфического биотита, граната, актинолита, сфена и цоизита (месторождения Даган-Горхон и Воскресенское). На Нижне-Еловском золоторудном месторождении отчетливо устанавливается пересечение более ранних золото-кварцевых жил дайками пегматита с касситеритом, которые ассоциируют с крупными интрузиями биотитовых порфировидных гранитов.

Являясь добатолитовыми, золото-кварцевые месторождения локализованы в пространстве только среди песчаниково-сланцевых пород среднего палеозоя и в некоторых случаях образуют вытянутые рудные зоны, совпадающие с полями развития последних (например, Воскресенская, Чикойская и Бальджинская золотоносные зоны в Зачикийской горной стране).

Наиболее многочисленными в пределах герцинской складчатой зоны являются оловянно-вольфрамовые месторождения. Они представлены пегматитовыми, грейзеновыми и высокотемпературными гидротермальными месторождениями кварцевого типа. Касситерит и вольфрамит присутствуют в этих месторождениях обычно совместно, причем соотношения этих минералов в разных месторождениях весьма изменчивы.

Оловянно-вольфрамовые месторождения пространственно и генетически связаны с биотитовыми порфировидными гранитами, а также двуслюдяными, аплитовидными, часто пегматоидными гранитами, которые прорывают песчаниково-сланцевые толщи среднего палеозоя и перекрываются базальными конгломератами гутайской свиты ( $P_{1+2}$ ). В Зачикийской стране на Даурском хребте эти граниты образуют крупные, многофазные, сингенетические со складчатостью батолиты, локализующиеся обычно в ядрах антиклинорных структур. С крупными и сложными плутонами первых фаз батолитовых интрузий генетически связаны рудоносные пегматиты и реже грейзены. Высокотемпературные оловянно-вольфрамовые месторождения гидротермального типа ассоциируют с более поздними (позднескладчатыми) интрузиями лейкократовых и биотитовых, часто пегматоидных гранитов (месторождения Молодежное, Асаканское, Шумиловское и др.). Такие место-



рождения обычно локализуются в пределах рудных зон, которые, как правило, совпадают с направлением осей крупных антиклиналей (например, Шумиловская оловянно-вольфрамовая рудная зона). Характерной особенностью некоторых оловянно-вольфрамовых месторождений является тесная ассоциация касситерита и вольфрамита с молибденитом, который концентрируется либо в тех же месторождениях, либо в самостоятельных месторождениях, контролируемых теми же интрузиями (месторождения Монгольским, Боглюнским, Гутайским).

Наиболее интересными с промышленной точки зрения являются месторождения вольфрама, олова, молибдена и золота, связанные с постскладчатými трещинными интрузиями биотитовых гранитов, гранит-порфиров и гранодиорит-порфиров. Среди этих месторождений выделяется самостоятельная группа вольфрамовых месторождений, ассоциирующая с постбазальтовыми штоками лейкократовых гранитов и гранит-порфиров (например, Куналейское месторождение). В этих месторождениях касситерит обычно не встречается, тогда как молибденит, сфалерит, галенит, пирротин имеют значительное распространение. Такие месторождения локализуются в зонах разрывных нарушений, как правило — на крыльях антиклинорных структур, подчиняясь расположению рудоносных штоков, которые в некоторых районах образуют своеобразные цепочки интрузий.

Оловянные месторождения, приуроченные к трещинным, постскладчатым интрузиям гранит-порфиров, представлены сульфидно-касситеритовыми месторождениями. Они располагаются, главным образом, по западной окраине Агинского поднятия, в районах сочленения северо-западных структур поднятия с северо-восточными структурами герцинской складчатой зоны (месторождения Хапчеранга и Тарбальджей).

Золоторудные и молибденовые месторождения, связанные с постскладчатыми трещинными интрузиями гранодиоритов и гранодиорит-порфиров, немногочисленны и локализуются, так же как и рудоносные интрузии, в зонах крупных разломов (Илинское золоторудное месторождение).

Одной из важных особенностей пространственного размещения постскладчатых рудоносных интрузий и связанных с ними месторождений молибдена и вольфрама является их локализация не только в пределах герцинских структур, но и в активизированных участках каледонской складчатой зоны. В последней рудоносные интрузии и ассоциирующие с ними месторождения вольфрама и молибдена приурочены к крупным зонам разломов, имеющим обычно северо-западное простираание. Примером таких месторождений являются Шалотское, Булуктайское и другие месторождения, а за пределами рассматриваемой территории известное молибдено-вольфрамовое месторождение Джиды.

Возраст трещинных рудоносных интрузий определяется на основании прорывания ими флористически охарактеризованной осадочно-вулканогенной толщи нижнего триаса. В то же время галька рудоносных гранит-порфиров встречается в конгломератах Гусиноозерской свиты ( $J_2 - Cr_1$ ).

Самыми молодыми рудными образованиями в пределах герцинской складчатой области являются низкотемпературные флюоритовые, антимонитовые, киноварные и киноварно-шеелитовые месторождения, проявляющиеся вне видимой связи с интрузивными породами. Эти месторождения встречаются в зонах разломов, главным образом по западной окраине Агинского поднятия, и имеют, по-видимому, нижнемеловой возраст (месторождения Куранжинское флюоритовое, Нижне-Илинское киноварно-шеелитовое и др.).

В последнее время флюоритовые месторождения выявлены в каледонской складчатой зоне, где они приурочены к бортовым частям наложенных мезозойских депрессий (месторождения Шаралдайское, Заиграевское, Ногинское и др.). Наиболее благоприятными структурами для локализации флюоритового оруденения являются зоны крупных разрывных на-



жений на границе депрессионных структур с внутригеосинклинальными поднятиями, сложенными докембрийскими образованиями.

Некоторые флюоритовые месторождения залегают в нижнемеловых конгломератах, а в долине р. Хилок кварцево-флюоритовые жилы секут базальты условно третичного возраста (Ново-Никольское месторождение).

Таким образом, вольфрамовые, молибденовые и флюоритовые месторождения, связанные с развитием герцинской складчатой зоны, локалиуются не только в пределах последней, но и в каледонской складчатой зоне, где они обычно образуют линейно вытянутые рудные пояса, приуроченные к крупным тектоническим нарушениям.

Отмеченные выше резкие различия в металлогении герцинской и каледонской складчатых зон, по-видимому, прежде всего обусловлены особенностями осадконакопления и магматизма в каждой из этих структур. Так, в геосинклинальный этап развития каледонской складчатой зоны формировались осадочные толщи, существенно обогащенные карбонатным материалом, а также мощные толщи известняков и доломитов. В герцинской складчатой зоне, в геосинклинальный этап ее развития, шло образование бескарбонатных песчаниково-сланцевых флишеидных толщ. Столь же резкие различия имеются и в характере интрузивных пород. Если для каледонской складчатой зоны типично развитие основных интрузий и гранитов повышенной основности, то для герцинской складчатой зоны наиболее характерны кислые и ультракислые гранитоиды.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологический институт

Поступило 11  
24 X 1958 11

И. Д. ЗХУС и Г. П. ВАГИНА

## ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ МАЙКОПСКОЙ СВИТЫ РАЙОНА ОЗЕК-СУАТ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 27 X 1958)

Майкопские отложения Предкавказья многими исследователями (<sup>1</sup>, и др.) рассматриваются как нефтематеринские. С целью выявления диагностических признаков нефтематеринских толщ Комплексной южной геологической экспедицией АН СССР предпринято специальное исследование глинистых минералов предполагаемых нефтематеринских отложений, в том числе по району Озек-Суат, который находится в Затеречной равнине на платформенном склоне Предкавказского прогиба. Майкопские отложения представлены здесь мощной (до 1500 м) толщей песчано-глинистых пород.

Вопросам минералогии глин майкопской свиты Грозненской обл. посвящены лишь немногие работы. Так, Р. Г. Дмитриева (<sup>6</sup>) приводит результаты определения показателей преломления и применения красителей. Нами, кроме того, проводилось изучение шлифов, электронномикроскопические и термические анализы.

Исследование кернa четырех скважин позволило выявить и изучить каолинит, галлуазит, гидрослюда, монтмориллонит и бейделлит, распределение которых по разрезу показано на рис. 3\*. Наиболее распространенный глинистый минерал, гидрослюда, в нижней части разреза встречается в больших количествах, а в верхней — в меньших. Обратная зависимость у бейделлита, количество которого больше в верхах майкопских отложений. Монтмориллонит локализован в нижней части разреза — на интервале 1800—2260 м. Каолинит встречается часто, в небольших количествах, и лишь на интервале 1800—2160 м его содержание резко повышается.

Особенности распределения глинистых минералов по разрезу определяют появление шести ассоциаций, представляющих собой смеси из нескольких (от двух до четырех) компонентов; при этом один, реже два минерала преобладают, а остальные образуют примесь (см. рис. 3).

**Ассоциация 1.** Гидрослюдистая с примесью бейделлита; характеризует низы майкопских отложений, но встречается и выше (рис. 3). На результатах окрашивания присутствие примеси бейделлита сказывается по появлению зеленых и близких к ним тонов\*\*. Следовательно, для диагностики этой ассоциации метод красителей, как вытекает из его сущности (<sup>2</sup>), недостаточен. Кривые нагревания (см. рис. 1) сходны с приводимыми в литературе для преимущественно гидрослюдистых ассоциаций (<sup>2-4</sup>, <sup>10</sup>). В шлифах обычно наблюдается ориентированная текстура, что тоже характерно для гидрослюды (<sup>2</sup>), так же как и значения показателей преломления (см. табл. 1). Электронномикроскопическое изучение показало, что помимо гидрослюды содержится примесь бейделлита (см. рис. 2 а).

\* Галлуазит на рис. 3 не показан, так как он встречен лишь в немногих образцах и только в виде единичных обломков.

\*\* Применялся метиленовый голубой краситель (МГ) и МГ + КС1.

ногда встречается каолинит и очень редко — галлуазит. Часть образований, отнесенных к бейделлиту, возможно принадлежит измененному монтмориллониту. На это указывают морфологические особенности частиц, сходные с признаками гидрослюдизированного монтмориллонита из мезозойских отложений, а также конфигурация термограмм (<sup>8, 9</sup>).

**Ассоциация 2.** Гидрослюдистая с примесью бейделлита и монтмориллонита; связана с небольшой пачкой из нижней части разреза и отличается от первой наличием монтмориллонита. Преобладание гидрослюды подтверждается конфигурацией термограмм (рис. 1), одинаковой оптической ориентировкой большинства чешуек, оптическими константами (табл. 1) и электронномикроскопическими снимками. Присутствие монтмориллонита устанавливается по наличию участков волокнистого строения, а также по результатам окрашивания, и видно на рис. 2 б.

**Ассоциация 3.** Монтмориллонитовая с примесью гидрослюды и бейделлита или измененного (гидрослюдизированного) монтмориллонита; приурочена к нижней части разреза и распространена еще менее, чем вторая. Преобладание монтмориллонита подтверждается результатами всех применявшихся методов исследования (рис. 1 и 2 в и табл. 1). О присутствии измененного монтмориллонита говорят морфологические особенности минералов. На рис. 2 в видны частицы, подобные описанным для первой ассоциации, причем их количество достаточно велико, чтобы наличие бейделлита, если бы это был он, сказалось в появлении зеленых тонов при обработке МГ (<sup>2</sup>).

**Ассоциация 4.** Бейделлитовая с примесью гидрослюды; распространена в нижних частях разреза и характеризуется почти всю верхнюю половину разреза (рис. 3). Она фиксируется по яркой зеленой краске с МГ и с МГ + KCl, по термограммам (рис. 1), показателям пре-

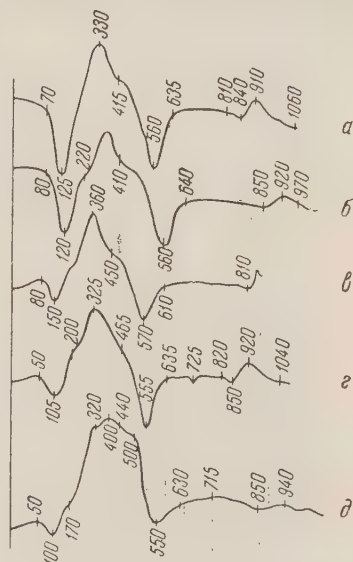


Рис. 1. Дифференциальные термограммы фракций  $< 0,001$  мм

	№ ас- с- с- с-	№ обр.	№ скв.	Глубина, м
а	4	36	6	1452—1456
б	1	27	8	1656—1659
в	2	19	14	2244—2248
г	2	17	14	2253—2259
д	1	7	6	2303—2308

Таблица 1

Показатели преломления в срезах с агрегатов ориентированных частиц глинистых минералов

обр.	№ скв.	Глубина, м.	$N_g'$	$N_p'$	$N_g' - N_p'$	№ ас- с- с-
3	6	2311—2314	1,563—1,565	1,545—1,547	0,018	1
7	6	2303—2308	1,571—1,574	1,551—1,552	0,020—0,022	1
11	8	2277—2286	1,556—1,559	1,533—1,537	0,023—0,022	5
13	6	2253—2256	1,565—1,568	1,538—1,541	0,027	3
17	14	2253—2259	1,565—1,568	1,545—1,547	0,020—0,021	2
18	6	2216—2219	1,574—1,578	1,556—1,559	0,018—0,019	2
19	14	2244—2248	1,565—1,568	1,537—1,538	0,028—0,030	2
20	1	2153—2155	1,563—1,565	1,547—1,551	0,016—0,014	6
23	1	1808—1810	1,559—1,563	1,547—1,551	0,012	6
29	8	1612—1619	1,565—1,568	1,538—1,541	0,027	5
39	8	1302—1308	1,556—1,559	1,538—1,541	0,018	4
46	8	951—955	1,545—1,574	1,524—1,526	0,021	4



ломления (табл. 1), волокнистому микроскопическому строению и с помощью электронного микроскопа (см. рис. 2 з).

Ассоциация 5. Бейделлитовая со значительной примесью гидрослюда; (рис. 1 и 2 д, табл. 1). Она распространена менее четвертой (рис. 3).

Ассоциация 6. Каолинитово-гидрослюдистая с примесью бейделлита или измененного монтмориллонита; приурочена к верхам нижней половины разреза и отличается от всех остальных высоким содержанием каолинита. Наличие примеси бейделлита затрудняет ее определение с помощью красителей. Эта ассоциация распознается по пониженному двупреломлению (табл. 1), в шлифах — по низким интерференционным окраскам и присутствию шестиугольных пластинок каолинита и с помощью электронномикроскопического изучения. На рис. 2 е видно, что каолинит играет существенную роль в сложении ассоциации, но гидрослюда содержится в несколько большем количестве.

Приведенные материалы позволяют дополнить существующие представления о распределении глинистых минералов майкопских отложениях Предкавказья.

Из упоминавшейся работы Р. Г. Дмитриевой<sup>(6)</sup> следует вывод о двучленном делении майкопских отложений: нижняя часть преимущественно гидрослюдистая, верхняя — бейделлитовая.

Исследование с помощью органических красителей, выполненное в Комплексной южной геологической экспедиции АН СССР Н. В. Марасановой, дало сходные результаты. При мнении более полного комплекса исследований показывает, что между гидрослюдистой и бейделлитовой зонами располагается каолинитово-гидрослюдистая зона (рис. 3). Обогащение части разреза каолинитом, вероятно, объясняется накоплением осадков в условиях интенсивного прогибания морского дна и быстрого их захоронения. По-видимому, в это время размывалась кора выветривания, содержащая много каолинита; продукты ее разрушения сносились в море. Прогибание способствовало понижению базиса эрозии или во всяком случае препятствовало его повышению. Вследствие этого формировалась мощная толща отложений, содержащих каолинит. Как указывал недавно Н. М. Страхов (не опубликовано), направление изменений минералогического состава осадка в диагенетической стадии зависит от предшествовавшей обстановки седиментации. Можно полагать, что чем кратковременнее было пребывание того или иного минерала в седиментационной среде с несвойственными ему физико-химическими условиями, тем меньше диагенетические преобразования отражают эту среду. При таких условиях могут сохраняться признаки минералов или сами минералы, характеризующие не столько обстановку седиментации, сколько область

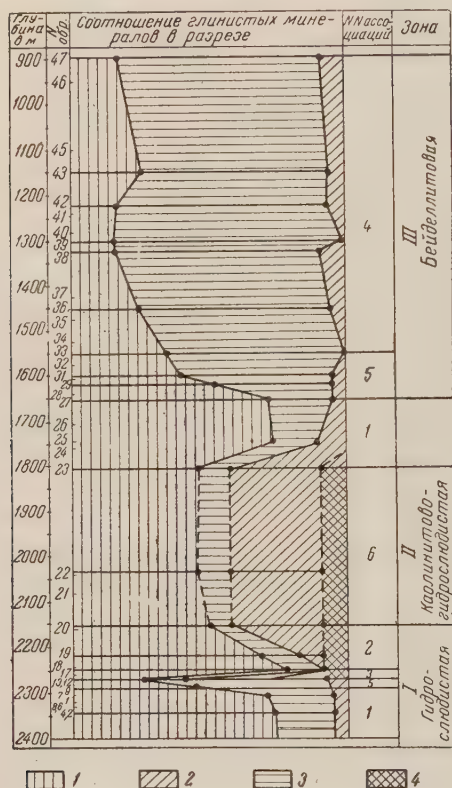


Рис. 3. Схема распределения глинистых минералов в разрезе майкопских отложений района Озек-Суат. 1 — гидрослюда, 2 — каолинит, 3 — бейделлит, 4 — монтмориллонит

дистая зона (рис. 3). Обогащение части разреза каолинитом, вероятно, объясняется накоплением осадков в условиях интенсивного прогибания морского дна и быстрого их захоронения. По-видимому, в это время размывалась кора выветривания, содержащая много каолинита; продукты ее разрушения сносились в море. Прогибание способствовало понижению базиса эрозии или во всяком случае препятствовало его повышению. Вследствие этого формировалась мощная толща отложений, содержащих каолинит. Как указывал недавно Н. М. Страхов (не опубликовано), направление изменений минералогического состава осадка в диагенетической стадии зависит от предшествовавшей обстановки седиментации. Можно полагать, что чем кратковременнее было пребывание того или иного минерала в седиментационной среде с несвойственными ему физико-химическими условиями, тем меньше диагенетические преобразования отражают эту среду. При таких условиях могут сохраняться признаки минералов или сами минералы, характеризующие не столько обстановку седиментации, сколько область

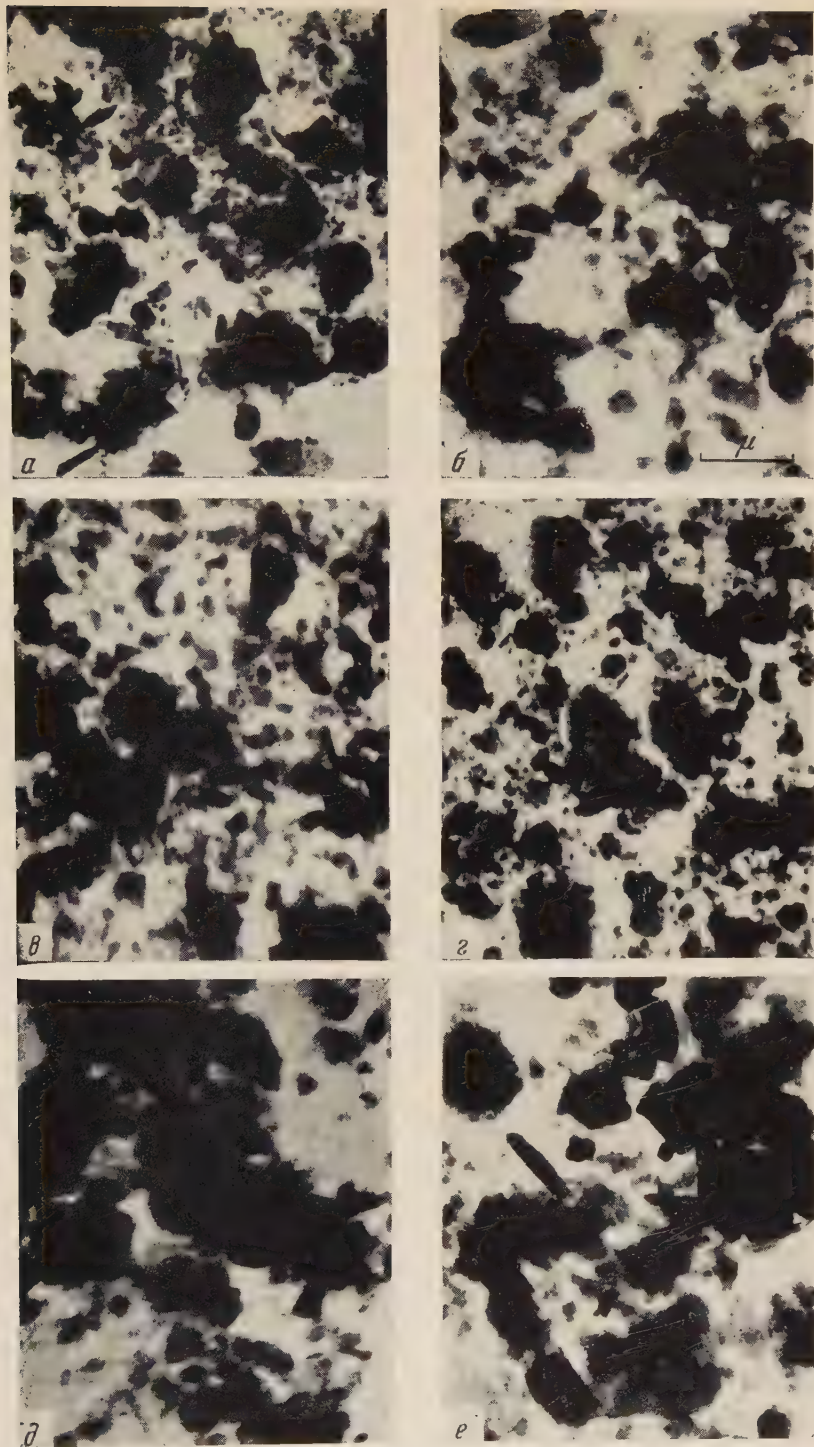


Рис. 2. Электронномикроскопические снимки. 13 500

	№ ассоц.	№ обр.	№ скв.	Глубина, м		№ ассоц.	№ обр.	№ скв.	Глубина, м
а	1	6	14	2334—2336	з	4	38	6	1525—1529
б	2	18	6	2216—2219	д	5	9	6	2300—2303
в	3	13	6	2253—2256	е	6	20	1	2153—2155





доса. В рассматриваемом случае быстро захоронявшийся каолинит не испытывал существенного влияния морской среды. Поэтому пребывание садка в море отразилось на глинистых минералах главным образом появлением небольшого количества бейделлита. Не исключено, что бейделлитизация захватила многие или даже большинство зерен каолинита, а слои трехэтажного строения образовались лишь в самой внешней зоне астиц; здесь возможна начальная стадия бейделлитизации каолинита (?). Минерал, предположительно отнесенный к гидрослюдизированному монтмориллону, был встречен в нижней части разреза майкопских отложений, с которыми связывается представление о наиболее вероятных нефтематеринских породах (<sup>1</sup>). Предшествовавшими исследованиями (<sup>8, 9</sup>) было установлено обогащение предполагаемых нефтематеринских пород гидрослюдизированным монтмориллоном. Этот признак рассматривался как диагностический и получил предварительное энергетическое и геохимическое истолкование. Незначительная интенсивность процесса гидрослюдизации монтмориллонита в майкопской свите на первый взгляд противоречит закономерностям, выявленным для мезозойских отложений. По нашему мнению, это противоречие кажущееся. Разница в поведении глинистых минералов мезозойских и третичных отложений может быть связана с тем, что в последних они еще не до конца выполнили свою роль в преобразовании первичных органических соединений, вследствие чего их изменения тоже не закончены. Кроме того, энергия преобразования монтмориллонита не может рассматриваться как постоянно значительная при изменении органических соединений. Возможно, значение глинистых минералов для указанного процесса в майкопских отложениях было гораздо меньшим, чем в мезозойских. Здесь могли играть большую роль радиоактивность или жизнедеятельность бактерий. Наконец, можно предположить, что гидрослюдизация монтмориллонита представляет собой частный случай изменения глинистых минералов, сопряженного с нефтеобразованием, а в природе происходит не только изменение монтмориллонита, но и изменение (гидрослюдизация) монтмориллонитовых слоев, заключенных в кристаллической решетке таких смешаннослойных минералов, как бейделлит. Этот процесс приводит, таким образом, к появлению другого смешаннослойного минерала — монотермита. Такое предположение объясняет интенсивную гидрослюдизацию нижней части майкопской свиты при отсутствии реактивных признаков большого количества монтмориллонита.

Нельзя не отметить, что представления А. В. Фроста (<sup>11</sup>) и других исследователей, отводивших монтмориллону роль катализатора в процессе нефтеобразования, не подтверждаются изучением майкопских отложений разреза Озек-Суат. Количество монтмориллонита (включая и гидрослюдизированный) в этих отложениях весьма мало и недостаточно для обеспечения каталитического воздействия на огромную массу рассеянного органического вещества.

Комплексная южная геологическая экспедиция  
Академии наук СССР

Поступило  
6 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. О. Брод, Н. А. Еременко, Основы геологии нефти и газа, 1957.
- М. Ф. Викулова и др., Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин, 1957.
- <sup>3</sup> И. И. Гинзбург, И. А. Рукавишникова, Минералы древней коры выветривания Урала, Изд. АН СССР, 1951.
- <sup>4</sup> Р. Е. Грим, Минералогия глин, 1956.
- <sup>5</sup> И. М. Губкин, Учение о нефти, 1937.
- <sup>6</sup> Р. Г. Дмитриева, ДАН, 95, № 4 (1954).
- <sup>7</sup> И. Д. Зхус, Тр. Геол. упр. центр. районов, в. 1 (1958).
- <sup>8</sup> И. Д. Зхус, ДАН, 123, № 2 (1958).
- <sup>9</sup> И. Д. Зхус, Л. Б. Васильва, Нов. нефт. техн., № 12 (1958).
- <sup>10</sup> М. А. Ратеев, Вопросы минералогии садочных образований, Львов, кн. 3—4, 1956.
- <sup>11</sup> А. В. Фрост, Л. К. Осницкая, Сборн. Памяти акад. И. М. Губкина, Изд. АН СССР, 1951.

Академик Н. В. БЕЛОВ и В. И. СИМОНОВ

## ОБ ИЗОМОРФНЫХ СООТНОШЕНИЯХ МЕЖДУ ЦИРКОНИЕМ И ТИТАНОМ

В работе <sup>(1)</sup> по кристаллической структуре вновь открытого <sup>(2)</sup> Е. И. Семеновым цирконотитанового силиката сейдозерита мы, констатируя замещение в нем значительной части Zr на Ti, допустили неосторожные фразы: «Ti отсутствует в ферсмановской «звезде» изоморфизма для Zr, но устойчиво попадает в нее во всех работах по Ловозерскому массиву. Так, в ловените со свыше 20% ZrO<sub>2</sub> до половины последнего замещается на TiO<sub>2</sub>».

Между тем Ti отсутствует в звезде Zr по основательным причинам: гольдшмидтовский ионный радиус Ti<sup>4+</sup> равен 0,64 Å, тогда как для Zr<sup>4+</sup> он 0,87 Å. Разница (считая по Гольдшмидту — Ферсману от меньшего) в 36% намного больше 15% — числа, которое признают предельным. Ознакомление с имеющимся материалом по минералогии Ловозерского массива <sup>(3)</sup> показывает, что серьезно говорить об изоморфизме Zr и Ti можно лишь для трех минералов: указанного сейдозерита, ловенита (Ti-ловенита) и астрофиллита (куплетскита, и все это минералы с большими количествами марганца (10% MnO и более). Если мы не имеем возможности совершенно уверенно говорить о роли Mn в последних двух минералах, поскольку структура их пока неизвестна, то роль Mn в полностью расшифрованном сейдозерите представляется вполне ясной. Как было ранее указано <sup>(1)</sup>, структурный анализ в основном подтвердил формулу сейдозерита, выведенную Е. И. Семеновым <sup>(2)</sup> по данным анализа М. Е. Казаковой: Na<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>8</sub>F<sub>4</sub>. Наиболее существенным нашим изменением было присоединение одной трети Ti к Zr и (менее заметное для химика-аналитика) изъятие из кремнекислородного радикала каждого восьмого атома O:

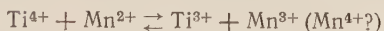


При сравнении с цифрами подреброного анализа М. Е. Казаковой выяснилось, что Е. И. Семенов ввел в стоящий у него в формуле Mn также и все имевшееся количество Mg и Fe<sup>2+</sup>, более того, у М. Е. Казаковой в атомных количествах отношение MnO : (Mg, Fe<sup>2+</sup>) O равно точно единице, и одинаково можно говорить об изоморфном вхождении в Mg (+ Fe<sup>2+</sup>) большого количества Mn<sup>2+</sup>. И то и другое толкования заранее чреваты опасностью, ибо и здесь разница в ионных радиусах (Mg<sup>2+</sup> — 0,78 Å, Mn<sup>2+</sup> — 0,91 Å) равна 16,7%, т. е. больше 15%, и действительно, при пересчете минералогических анализов Mn часто попадает не в группу (Mg, Fe), но присоединяется к более крупным катионам (Ca, Na)<sup>+</sup>, а иногда распределяется между теми и другими. И все же в случае сейдозерита Е. И. Семенов оказался прав в своем распределении катионов, как то убедительно показал наш рентгенструктурный анализ. На соответствующей проекции обнаружено лишь два пика, которые можно было бы приписать один катиону Mn, другой Ti. Отождествивши, в соответствии с атомными номерами (Z<sub>Ti</sub> = 22, Z<sub>Mn</sub> = 25), более высокий пик с Mn, а меньший с Ti, мы сразу пришли к недоразумению с расстояниями от этих катионов до окружающих атомов O; недоразумение устранилось лишь если

поменять местами Ti и Mn. В этот момент и было обращено внимание на то, что Е. И. Семенов ввел в Mn весь Mg из анализа, и тем самым сделал  $Z_{эф}$  соответственного «составного катиона» ( $Z_{Mg} = 12$ ) намного меньше  $Z_{Ti}$ . Наоборот, введение в Ti (как обычно)  $Fe^{3+}$  и  $Nb^{5+}$  сильно повышало для Ti его  $Z_{эф}$ , и таким образом все становилось на свое место.

Высота пиков Ti все же не давала никаких оснований предполагать вхождение в него Zr ( $Z = 40$ ), и, наоборот, химический и рентгеновский анализы явно указывали на замещение четверти Zr на Ti, так что предположенный изоморфизм во всяком случае был односторонним.

После установления факта, что в сейдозерите четверть атомов Zr замещена на Ti и соответственно половина атомов Mg замещена на Mn, мы сразу приходим к разрешению не одного, а двух парадоксов. Склонный к высоким степеням окисления Mn из двухвалентного состояния переходит в трехвалентное (даже четырехвалентное?), а соответственно Ti из четырехвалентного в трехвалентное (достаточно частое, например, в пироксенах <sup>(4)</sup>) по реакции:



Эта реакция сразу делает радиус  $Ti^{3+}$  ( $R_i = 0,83 \text{ \AA}$ ) соизмеримым с  $Zr^{4+}$  ( $0,87 \text{ \AA}$ ), а  $Mn^{3+}$  ( $0,71 \text{ \AA}$ ) соизмеримым с  $Mg^{2+}$  ( $0,78 \text{ \AA}$ ).

Как известно, для нужного кристаллохимического эффекта соответствующая реакция может и не идти до конца (не говоря о том, что это пока трудно проверить внутри минерала, хотя, конечно, мы ставим интересную задачу для рентгеноспектрального анализа\*), но достаточно соответственная тенденция ( $CaCO_3$  уже с небольшим количеством SrO кристаллизуется в виде арагонита).

Отмечаемая связанность «изоморфного» вхождения Ti в Zr с наличием в минерале Mn хорошо иллюстрируется на приводимых в той же работе <sup>(2)</sup> анализах ловенита (Ti-ловенита), где при 6%  $MnO$  мы имеем в минерале 5,28%  $TiO_2$  на 23,20%  $ZrO_2$ , тогда как при 10,04%  $MnO$  количество  $TiO_2$  возрастает до 11,30% при 16,72%  $ZrO_2^{**}$ . В астрофиллите соотношения  $ZrO_2 : TiO_2$  колеблются особенно сильно при общем небольшом их содержании (в сумме ~14%), но в крайнем Mn-члене — куплетските с 27%  $MnO$  мы уже имеем исключительно  $TiO_2$ , который, таким образом, целиком «заместил»  $ZrO_2$ .

Наоборот, в вёлерите и гиортдалите (которые вместе с сейдозеритом и ловенитом Е. И. Семенов объединяет в группу вёлерита) при весьма малых количествах  $MnO$  (~1%) так же малы и количества  $TiO_2$  (~1%) по сравнению с  $ZrO_2$  (16—21,5%).

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР

Поступило  
21 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. И. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, **122**, № 3, 473 (1958). <sup>2</sup> Е. И. Семенов, М. Е. Казакова, В. И. Симонов, Зап. Минералог. сбщ., ч. 87, № 5, 590 (1958). <sup>3</sup> К. А. Власов и др., Геохимия и минералогия Ловозерского массива, М., 1959. <sup>4</sup> А. И. Цветков, Тр. Инст. геол. наук, 138 (петрогр. серия 41) (1951).

\* Укажем, однако, что Е. И. Семенов <sup>(2)</sup> отмечает у сейдозерита интенсивный плеохроизм от темно-красного до красного и светло-желтого, т. е. как раз те явления, которые отмечены А. И. Цветковым <sup>(4)</sup> в его известной работе по синтетическим щелочным пироксенам с трехвалентным титаном.

\*\* У ловенита также весьма значительный плеохроизм, меньший, чем у сейдозерита, но у Ti-ловенита он больше, чем у обычного (норвежского) ловенита.





А. П. ЖУЗЕ

**ДИАТОМОВЫЕ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ  
СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 6 X 1958)

В статье излагаются основные результаты исследования диатомовых в 4 колонках, полученных в 20 рейсе экспедиционного судна «Витязь» геологическим отрядом Института океанологии АН СССР. В табл. 1 указаны номера и координаты изученных станций, их глубины и длина колонок.

Таблица 1

№ станции	Географическое положение	Глубина станции, м	Длина колонки, см	Число исследов. образцов
3342	54°42,0' с. ш., 164°30,9' в. д.	4588	245	16
3325	52°03' с. ш., 166°44,8' в. д.	4016	188	11
3359	51°21,4' с. ш., 172°14,1' в. д.	4880	276	17
3378	50°53,2' с. ш., 162°24,'7 в. д.	5461	340	15

Диатомовый анализ применялся в целях выяснения стратиграфии донных отложений и палеогеографических условий осадконакопления. Обилие и хорошая сохранность диатомовых в отложениях северо-западной части Тихого океана явились основанием для использования метода диатомового анализа в решении интересующих нас вопросов. Накапливаясь одновременно с терригенной частью морских осадков, диатомовые не могут не характеризовать общих условий осадкообразования. Наиболее чувствительны диатомовые к климатическим колебаниям, которые отражаются на температуре поверхностных водных масс. В отложениях северо-западной части Тихого океана находятся преимущественно планктонные виды, населяющие поверхностный 100-метровый слой воды; их распределение зависит от температурного режима поверхностного слоя, что очевидно из изучения ареалов отдельных наиболее показательных видов, совпадающих с границами водных масс различной природы. Поэтому по составу ископаемых диатомовых возможно судить о палеоклиматических условиях осадконакопления. Донные организмы, в особенности глубоководные, для этой цели мало пригодны.

В поверхностном слое осадков распределение диатомовых близко отражает те закономерности, которые свойственны их распределению в современном планктоне океана.

В толще отложений, в вертикальном разрезе колонок, наблюдаются изменения в составе диатомовых по сравнению с современной флорой. Изменения касаются не только видового состава, но и степени встречаемости отдельных видов. В колонках мы находим яркие свидетельства изменений в прошлом границ распределения комплексов диатомовых. Судя по тому, что в колонках горизонты осадков с большим количеством диатомовых чередуются с осадками, где их остатки насчитываются в небольшом количестве, в развитии диатомовых в Тихом океане происходили колебания. По сравнению с поверхностным слоем осадков в исследованных колонках

имеются два горизонта, объединенных диатомовыми, и один горизонт, значительно более богатый.

Таблица 2

0—	Глинистые илы	I	Послеледниковые отложения	Севернобореальная океаническая флора
	Алевритово-глинистые илы	II	Ледниковые отложения	Арктобореальная — севернобореальная океаническо-неритическая флора
100—	Глинистые илы	III	Межледниковые отложения	Южнобореальная океаническая флора
	Алевритово-глинистые илы	IV	Ледниковые отложения	Арктобореальная — севернобореальная океаническо-неритическая флора Много перестолженных древних диатомовых радиолярий и игл губок
200—				
300—				

В табл. 2 приводится сводный стратиграфический разрез донных отложений северо-западной части Тихого океана по данным анализа 4 колонок. Нумерация горизонтов принята, как и в дальневосточных морях, начиная от поверхности дна океана (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>).

В осадках I, или верхнего, горизонта господствуют океанические севернобореальные и арктобореальные виды: *Thalassiosira excentrica* Cl., *Coscinodiscus marginatus* Ehr., *Rhizosolenia hebetata* Gran, *Denticula marina* Semina.

Участие неритических видов в составе диатомовых незначительно и отмечено в основном на станциях, расположенных близко к материковым и островным отмелям (станции №№ 3342, 3378). На станции № 3325, расположенной на подводной возвышенности Обручева (рис. 1), неритические виды в отложениях I горизонта не встречены.

Мощность осадков I горизонта колеблется от 0,24 до 0,55 см. Весьма вероятно, что на станциях №№ 3325 и 3359 мощность I горизонта на самом деле еще меньше, так как осталась неясной граница между этим горизонтом и нижележащими отложениями.



В отложениях II горизонта количественно преобладают по-прежнему северобореальные и арктобореальные океанические диатомовые. Однако наряду с ними присутствуют (в единичном числе) высокоарктические виды: *Melosira frigida* Jouse, *Rhizosolenia* sp. (сходная с *R. hebetata* f. *bidens* Karsten) и *Biddulphia obtusa* Ralfs. Встречаются, кроме того, некоторые

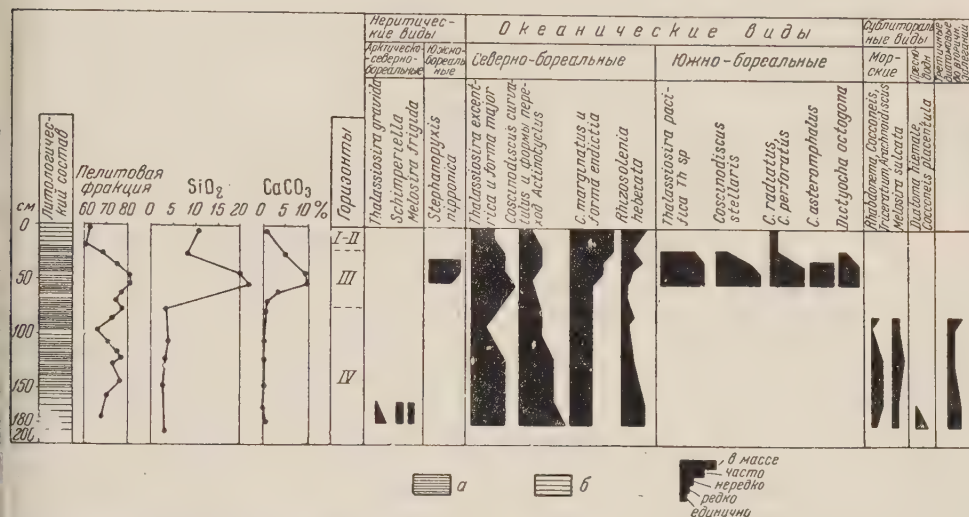


Рис. 1. Результаты диатомового анализа колонки на станции № 3325. Северо-западная часть Тихого океана, возвышенность Обручева, 52° 03' с. ш., 166° 44' 8'' в. д., глубина 4016 м, длина колонки 188 см

неритические виды, известные в составе берингоморского и охотоморского планктона (*Thalassiosira gravida* Cl., *Th. hyalina* Cl., *Th. kryophila* Cl., *Chaetoceros furcellatus* Cl., *Biddulphia aurita* Breb. et Godey).

В отложениях данного горизонта находятся многочисленные древние диатомовые, радиолярии и спиккулы губок во вторичном залегании. Нижняя граница II горизонта, в отличие от верхней, выражена вполне отчетливо благодаря резкой смене видового состава флоры.

К отложениям III горизонта приурочен количественный максимум диатомовых. В них заметно повышается по отношению к выше- и нижележащим отложениям содержание аморфного кремнезема и карбоната кальция (4). Отложения II и IV горизонтов по существу являются бескарбонатными.

Флору диатомовых III горизонта отложений в северо-западной части Тихого океана характеризуют южнобореальные виды. В комплексе встречаются следующие виды: *Thalassiosira pacifica* Gran et Angst, *Coscinodiscus asteromphalus* var. *centralis* Grun., *C. asteromphalus* var. *subbuliens* A. Cl., *C. perforatus* Ehr., *C. radiatus* Ehr., *C. stellaris* Roper. Кроме того, для флоры данного горизонта (в особенности для его верхней части) характерен *Stephanorhysis nipponica* Gran et Jendo.

Наряду с тепловодными диатомовыми встречаются здесь тепловодные кремнегугтиковые (*Dictyocha octonaria* Ehr.) и перидиниевые водоросли.

Обычные тихоокеанские северобореальные диатомовые *Thalassiosira excentrica* Cl. и *Coscinodiscus marginatus* Ehr. в отложениях III горизонта встречаются в виде особых морфологических форм. Первый вид здесь представлен исключительно крупными формами, с диаметром створки 65—75  $\mu$ . У второго вида отсутствует широкая краевая зона, столь типичная для современных *Coscinodiscus marginatus* Ehr. Имеются, кроме того, изменения в структуре ареала.

Переотложенные третичные элементы в отложениях III горизонта не встречены.

Наиболее благоприятными температурными условиями для развития указанного выше комплекса диатомовых являются воды с температурой порядка 12—14°, что свойственно поверхностным водам у южной границы бореальной области (40—42° с. ш.).

По видовому составу флора III горизонта наиболее близка япономорской, но отличается от нее рядом черт.

Мощность отложений колеблется от 0,50 до 0,95 м.

В отложениях IV горизонта диатомовые встречаются скудно. Среди них преобладают формы переотложенные, в основном диатомовые верхнего миоценового возраста (<sup>1</sup>). Присутствует также большое количество древних радиолярий и спикул губок.

Наибольшее количество древних элементов находится в отложениях станции № 3342, Командорских островов.

Одновозрастные отложения флоры IV горизонта характеризуют океанические и неритические северобореальные и арктобореальные диатомовые. Имеются также единичные сублиторальные морские и пресноводные формы. Например, на станции № 3342 встречено 14 пресноводных речных диатомовых. Составу диатомовых холодноводных облик придают высокоарктические

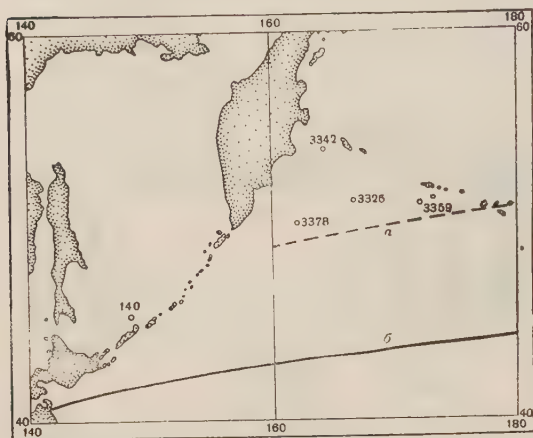


Рис. 2. Южная граница бореальной области: а — в межледниковую эпоху, б — современная

ческие виды — те же, что указывались для II горизонта — *Biddulphia obtusa* Ralfs, *Rhizosolenia* sp. (cf. *Rh. hebetata* f. *bidens* Karster). Видимая мощность отложений IV горизонта 0,97—1,50 м.

По вертикали колонки смена флоры диатомовых происходит синхронно и в определенной последовательности. Флора верхнего горизонта соответствует современной флоре диатомовых Тихого океана к востоку от Камчатки. Флора в отложениях II и IV горизонтов более холодноводная. Невысокая, сравненно более тепловодная флора, чем современная, характерна для отложений III горизонта. Ее состав соответствует температурному режиму вод у южной границы бореальной области, которая, следовательно, сдвигалась к северу примерно на 1000 км (рис. 2).

Таким образом, диатомовые в вертикальном разрезе колонок отражают две эпохи похолодания и одну эпоху потепления.

Закономерности распределения диатомовых и изменение их флористического состава в отложениях северо-западной части Тихого океана и Охотском и Беринговом морях оказались сходными (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>). Это позволяет синхронизировать указанные отложения и относить II и IV горизонты к ледниковым, а III горизонт к межледниковой эпохам.

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
2 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. П. Жузе, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 9 (1954). <sup>2</sup> А. П. Жузе, ДАН, 98, № 1 (1954). <sup>3</sup> А. П. Жузе, Тр. Ком. по изуч. четвертичного периода, 13 (1957). <sup>4</sup> Е. А. Романкевич, ДАН, 116, № 3 (1957).

А. Б. ИВАНОВСКИЙ

## К ВОПРОСУ О СИСТЕМАТИЧЕСКОМ ПОЛОЖЕНИИ ОРДОВИКСКИХ И СИЛУРИЙСКИХ ЗАФРЕНТОИДНЫХ КОРАЛЛОВ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 7 XII 1958)

Несмотря на очень широкое распространение силурийские кораллы *Rugosa* в настоящее время остаются еще крайне слабо изученными. Особенно это касается филогении и систематики. В то же время решение вопросов систематики в значительной степени облегчило бы задачу выяснения биостратиграфического значения ругоз.

На основании собственных исследований силурийских ругоз Сибири и литературных данных нами был произведен частичный пересмотр систематики ордовикских и силурийских четырехлучевых кораллов, в результате которого оказалось возможным наметить среди последних определенный филогенетический ряд, выделяемый нами в ранге семейства — *Protozaphrentidae* fam. n. Ниже приводится его описание.

Сем. *PROTOZAPHRENTIDAE* fam. n.

**Д и а г н о з.** Кораллы одиночные, рогообразные, с углубленной чашкой. Утолщенные стереоплазмой септы характеризуются зафрентоидным (перистым) расположением. Их внутренние концы сливаются и окаймляют фоссулу при главной септе, которая расположена на выпуклой стороне коралла. Днища выпуклые, реже уплощенные. Диссепименты спорадические, обычно отсутствуют. Средний ордовик — силур.

Включает следующие роды: *Protozaphrentis* Yü, *Archaeozaphrentis* Ivanovsky (in litt.), *Tungussophyllum* gen. n.

Указанные в диагнозе характерные черты объединяют эти роды в одну филогенетическую ветвь. Эволюцию ее можно проследить от среднего ордовика до позднего силура. Предковыми формами для данной группы следует считать ордовикских представителей *Streptelasmatidae*, для которых характерны одиночная форма роста, утолщенные стереоплазмой септы, редкие днища и отсутствие диссепиментов. Все эти черты наблюдаются и у древнейшего представителя намеченного филогенетического ряда — у рода *Protozaphrentis* (<sup>6</sup>), у которого на поздних стадиях развития уже намечается фоссула при главной септе. Для его представителя, *P. minor* Yü (пока единственного), особенно характерно сильное развитие стереоплазмы — утолщенные септы не только образуют краевую зону, но и сливаются в центральной полости коралла, несколько напоминая гомеоморфные образования у каменноугольных *Hapsiphyllum* Simps, *Menophyllum* E.-H., *Meniscophyllum* Simps и т. д. Дальнейшую стадию эволюции представляет род *Archaeozaphrentis*. У последнего стереоплазматические образования тоже сильно развиты, но фоссула становится более отчетливой на самых ранних стадиях. Кроме того, у его представителей в периферической стереозоне появляются диссепименты, а в центральной полости отчетливые выпуклые днища.



Более молодые силурийские зафрентоидные кораллы характеризуются несколько меньшим развитием стереоплазматических образований, перистым расположением септ и присутствием спорадических диссепиментов. Вследствие утончения септ осевые концы последних у некоторых форм раззединяются и уже не образуют целостной стенки вокруг кардинальной фоссулы. Последний признак характерен для представителей девонского семейства — *Zaphrentidae* Edw. et Haime (поды *Zaphrentis* Raf. et Cliff., *Heterophrentis* Bill., *Siphonophrentis* O'Connell). Силурийские ругозы этого типа прежними исследователями относились к девонскому роду *Zaphrentis* (*Z. conulus* Lindstr., *Z. obesa* Lindstr., *Z. vortex* Lindstr., *Z. stockesi* E.-H.). Для данной группы кораллов мы предлагаем новое родовое название — *Tungussophyllum* gen. n. Все ее представители характеризуются еще значительным развитием стереоплазмы, особенно на ранних стадиях, что не является типичным для девонских зафрентид.

Отнесение же Д. Хилл <sup>(3)</sup> *Zaphrentis conulus* к роду *Rhegmaphyllum* Wdkd. вряд ли обосновано, так как последний гораздо ближе стоит к стрептелазматидам, чем к зафрентидам.

З а м е ч а н и я. Д. Хилл <sup>(2)</sup> среди всех кораллов зафрентоидного типа наметила пять следующих групп:

I. Септы равномерно утолщены стереоплазмой и образуют ровную «стенку» вокруг фоссулы, расположенной на выпуклой стороне коралла. Типичным представителем этой группы она считала нижнекаменноугольный род *Hapsiphyllum* Simpson, 1900.

II. Септы неравномерно утолщены стереоплазмой, и их внутренние концы, сливаясь, окаймляют фоссулу, расположенную на выпуклой стороне коралла. Типичный род — нижнекаменноугольный — *Menophyllum* Edw. et Haime.

Обе эти группы Д. Хилл включила позднее <sup>(3)</sup> в состав сем. *Hapsiphyllidae* Grabau, 1928.

III. Все септы первого порядка соединяются у оси, образуя стереоплазматический ложный столбик (*Stereocolumella*). Фоссула на выпуклой стороне (типичные роды — *Metriophyllum* Edw. et Haime, 1850, *Stereoplasma* Simpson 1900, оба девонские).

IV. Септы только противоположных квадрантов, вместе с боковыми, соединяются у оси, образуя структуру в форме полумесяца. К этой группе принадлежат каменноугольные *Meniscophyllum* Simpson, 1900 и *Allotriophyllum* Grabau, 1928.

По мнению Д. Хилл, группы III и IV составляют сем. *Metriophyllidae* Hill, 1939.

V. Септы располагаются аналогично тому, что имеет место в группе IV, но не соединяются осевыми концами и не окаймляют фоссулу. Они тонкие и в большинстве случаев амплексоидного типа. Фоссула на выпуклой стороне коралла. Типичный род девонский и нижнекаменноугольный — *Trypophyllites* Easton, 1944 (= *Trypophyllum* Simpson, 1900 = *Heterophrentis* Billings, 1875). Синонимность последних родовых названий была установлена Э. Штаммом <sup>(4)</sup>. Этот исследователь включил род *Heterophrentis* Billings, как наиболее ранний из всех указанных, вместе с *Zaphrentis* Raf. et Cliff., *Siphonophrentis* O'Connell, *Homalophyllum* Simpson, *Compressiphyllum* Stumm, *Breviphrentis* Stumm, в состав девонского сем. *Zaphrentidae* Edw. et Haime, для которого считал особенно характерным незначительное утолщение стереоплазмой септ первого порядка, не образующих сплошной стенки вокруг фоссулы, расположенной на выпуклой стороне коралла.

Силурийские же представители ругоз рассматриваемого типа отличаются, наоборот, интенсивным развитием стереоплазматических образований на септах и окаймлением их сливающимися внутренними концами фоссулы при главной септе. В этом заключается различие между сем. *Protozaphrentidae* fam. n. и *Zaphrentidae* Edw. et Haime. От раннекаменноуголь-



Рис. 1. *Tungussophyllum conulus* (Lindström). *a* — поперечное сечение, 4×; *б* — ранняя стадия онтогенеза, 4×; *в* — продольное сечение, 4×. Верхний лlandoвери Сибирской платформы

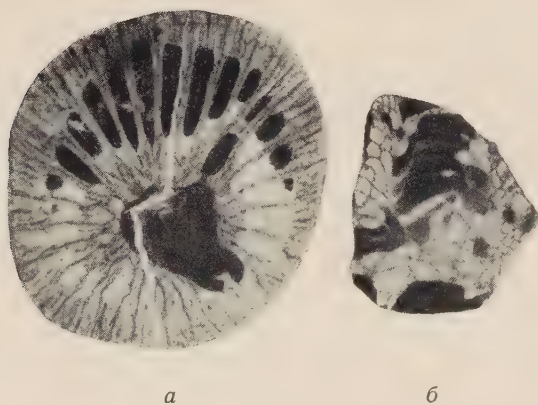


Рис. 2. *Archaeozaphrentis primigenius* Ivanovsky (in litt.). *a* — поперечный разрез, 4×; *б* — продольный разрез, 4×. Средний лlandoвери, район Норильска





ых Hapsiphyllidae протозафрентиды отличаются стрептелазматоидным характером ранних стадий онтогенеза.

Для позднепалеозойских зафрентоидных ругоз ревизия систематики была достаточно убедительно проведена В. Д. Фомичевым<sup>(1)</sup>, который также очень подробно изложил и историю ее изучения.

Род *Protozaphrentis* был отнесен Юй Чан-мином<sup>(5)</sup> к сем. *Zaphrentoidae* Wang, 1950. Против этого, однако, выступают следующие факты: во-первых, род *Zaphrentoides* был установлен А. А. Штукенбергом в нижнем карбоне, и группирующиеся вокруг него формы обладают лишь конгергентным или гомеоморфным сходством с родом *Protozaphrentis*, к тому же достаточно отдаленным, но вряд ли близким генетическим; во-вторых, очень вероятно, что виды рода *Zaphrentoides* представляют собой молодые особи рода *Timania* Stuck., на что указывали Г. С. Порфирьев и Т. А. Доболубова.

Эволюция силурийских и ордовикских зафрентид, выделяемых в сем. *Protozaphrentidae*, по нашему мнению, могла происходить по следующим направлениям:

1. Уменьшение стереоплазматического утолщения септ, вследствие чего сами септы становились более отчетливыми и приобретали характерное зафрентоидное расположение по отношению к главной септе. Кардинальная фоссула становилась все более отчетливой.

2. Постепенное приобретение днищами более или менее выпуклой формы при увеличении их плотности. Наиболее молодые формы приобрели способность также формировать диссепименты.

3. Одиночная форма роста сохранилась на протяжении всей эволюции семейства.

Ниже приводятся диагнозы родов *Tungussophyllum* gen. n. и *Archaeozaphrentis* Ivanovsky (in litt.).

#### *Tungussophyllum* gen. n.

Рис. 1 а — в

Одиночные рогообразные кораллы с ясным зафрентоидным расположением утолщенных стереоплазм септ. Главная септа несколько укорочена и расположена в фоссуле, которая ограничена сливающимися концами септ первого порядка. Септы второго порядка встречаются не постоянно. Днища полные, в осевой части коралла сильно приподнятые. Диссепименты встречаются редко. Время существования — силур.

Тип рода. *Zaphrentis conulus* Lindström, 1868. Нижний силур Европы и Сибирской платформы.

#### Род *Archaeozaphrentis* Ivanovsky (in litt.)

Рис. 2 а — б

Мелкие одиночные рогообразные кораллы. Септы сильно утолщены стереоплазмой, образуя на периферии ободок, и соединяются в осевом пространстве, окаймляя фоссулу при короткой главной септе. Днища в осевой части сильно приподнятые. В пределах стереозоны развиты диссепименты. Пландовери.

Тип рода. *Archaeozaphrentis primigenius* Ivanovsky (in litt.). Средний пландовери. Район Норильска.

Сибирский научно-исследовательский институт  
геологии, геофизики и минерального сырья

Поступило  
2 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Д. Фомичев, Кораллы *Rugosa* и стратиграфия средне- и верхнекаменноугольных и пермских отложений Донецкого бассейна, 1953. <sup>2</sup> D. Hill, Proc. Roy. Soc. Queensland, 49, 23 (1938). <sup>3</sup> D. Hill, Treatise on Invert. Paleont., ser. F, 1956, p. 268. <sup>4</sup> E. Stumm, Geol. Soc. Am. Mem., 40 (1949). <sup>5</sup> Yü Chang-ming, Acta Paleontol. Sinica, 5, № 2 (1957).

А. Ф. ЧЕРЕДНИЧЕНКО

## ИЗМЕНЕНИЯ МИТОТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КЛЕТОК ЛИМФАТИЧЕСКИХ УЗЛОВ СОБАКИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СРОКОВ ДЕЙСТВИЯ ЛЕЙКОЦИТАРНОЙ СЫВОРОТКИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 18 XI 1958)

Рядом работ было показано, что трехкратное внутримышечное введение лейкоцитарной сыворотки (ЛС) повышает функциональную активность лимфатических узлов брыжейки собак. Одним из показателей функционального состояния изучаемого органа служила митотическая активность клеток его зародышевых центров. Было установлено повышение митотической активности на 6, 11 и 31 день после введения лейкоцитарной сыворотки<sup>(1-4)</sup>.

В настоящей работе изучалась митотическая активность клеток зародышевых центров лимфатических узлов брыжейки собак через 48 час. и 142 дня после 3-го внутримышечного введения ЛС.

**Материал и методика работы.** Исследование проведено на 13 здоровых половозрелых собаках. Одной группе животных (6 собак) вводили ЛС в дозе 1 мл на 1 кг живого веса, другой (3 собаки) — нативную сыворотку (НС) в той же дозе. Часть животных (4 собаки) не подвергал никакому воздействию и использовали в качестве контроля. При втором сроке исследования ввиду длительности опыта содержали одну контрольную собаку (№ 54). Митотическая активность (м.а.) клеток лимфатических узлов этой собаки не отличается (мера достоверности  $R = 0,15$  и  $1,20$ ) от таковой у собак, используемых в качестве контроля при первом сроке исследования (48 часов). Это дало возможность объединить всех 4 животных в одну группу контроля, общего для обоих сроков.

Животных забивали при помощи электрического тока.

М.а. определяли на срезах лимфатических узлов, окрашенных по Фельгену с подкраской световым зеленым (детали методики см. <sup>(2-4)</sup>). Число митозов подсчитывали в 100 полях зрения.

Так как индивидуальные отличия незначительны, в дальнейшем изложении использованы только средние по группам опыта. Исключение составляют данные по собакам, у которых был обнаружен аскаридоз: № 41 — из группы контроля, № 52 — получившей ЛС и № 53 — получившей НС, 48-часового срока исследования. Сюда относится и собака № 38, которую исследовали через 142 дня после введения ЛС (о ней будет сказано ниже). Для сравнения митотическую активность после введения сывороток выражали в процентах по отношению к контролю (табл. 1 и 2).

**Полученные результаты.** Анализ распределения частот полей зрения с одинаковым числом митозов через 48 час. после введения ЛС и НС показывает, что наиболее высокая митотическая активность изучаемых клеток наблюдается после введения ЛС. После введения НС митотическая активность оказывается самой низкой, и вариационные кривые, выражающие ее, на всем своем протяжении идут ниже контроля. Аскаридоз не изменяет установленного соотношения, что видно по сохранению взаимного расположения кривых.

Таблица 1

исло митозов в 1 поле зрения в клетках зародышевых центров лимфатических узлов брыжейки собак через 48 час. и 142 дня после 3-го внутримышечного введения лейкоцитарной и нативной сывороток при дозе 1 мл на 1 кг живого веса

Вариант опыта	Включены аскаридозные собаки					Исключены аскаридозные собаки				
	$n$	$M \pm m$	$R = 3 \frac{M_1 - M_2}{\sqrt{m_1^2 + m_2^2}}$	% к контр.	$\sigma$	$P = \frac{m \cdot 100}{M}$	$n$	$M \pm m$	$R = 3 \frac{M_1 - M_2}{\sqrt{m_1^2 + m_2^2}}$	% к контр.

Через 48 час. после введения

Контроль	400	$2,29 \pm 0,13$	$\left. \begin{matrix} 5,73 \\ 7,30 \end{matrix} \right\} 2,21$	100,0	$2,56$	5,68	300	$2,65 \pm 0,16$	$\left. \begin{matrix} 4,03 \\ 8,96 \end{matrix} \right\} 5,95$	100,0	$2,74$	6,04
Введение ЛС	300	$3,55 \pm 0,18$		155,0	$3,19$	5,07	200	$3,82 \pm 0,24$		144,2	$3,38$	6,28
Введение НС	300	$1,87 \pm 0,14$		81,7	$2,41$	7,49	200	$1,40 \pm 0,13$		52,8	$1,80$	9,29

Через 142 дня после введения

Контроль	400	$2,29 \pm 0,13$	$\left. \begin{matrix} 1,30 \\ - \end{matrix} \right\}$	100,0	$2,56$	5,68	300	$2,65 \pm 0,16$	$\left. \begin{matrix} 0,54 \\ - \end{matrix} \right\}$	100,0	$2,74$	6,04
Введение ЛС	300	$2,03 \pm 0,15$		88,6	$2,53$	7,39	200	$2,77 \pm 0,15$		104,5	$2,73$	3,97
Введение НС	—	—		—	—	—	—	—		—	—	—

Примечание. В табл. 1 и 2 в результаты исследования через 142 дня после введения кроме аскаридозных собак включена (соответственно — исключена) также 38-я собака.

Таблица 2

исло полей зрения с полным отсутствием митозов в клетках зародышевых центров лимфатических узлов брыжейки собак через 48 час. и 142 дня после 3-го внутримышечного введения лейкоцитарной и нативной сывороток при дозе 1 мл на 1 кг живого веса

Вариант опыта	Включены аскаридозные собаки				Исключены аскаридозные собаки			
	$n$	Поля зрения без митозов			$n$	Поля зрения без митозов		
		абс. число	% к п	% к контр.		абс. число	% к п	% к контр.

Через 48 час. после введения

Контроль	400	114	28,5	100,0	300	70	23,3	100,0
Введение ЛС	300	47	15,7	55,0	200	28	14,0	40,0
Введение НС	300	95	31,7	111,1	200	71	35,5	152,4

Через 142 дня после введения

Контроль	400	114	28,5	100,0	300	70	23,3	100,0
Введение ЛС	300	118	39,3	137,9	200	48	24,0	103,3
Введение НС	—	—	—	—	—	—	—	—

Такие же результаты получены при анализе средних количеств митозов в одно поле зрения. Через 48 час. после введения сывороток самое высокое количество митозов получено для ЛС, оно еще больше увеличивается при исключении аскаридозных собак. Самое малое количество митозов было обнаружено после введения НС. Снижение количества митозов при ЛС по сравнению с контролем, недостоверное в случае включения аскаридозных собак, становится вполне достоверным после их исключения (табл. 1). Существенным показателем различия м. а. изучаемых клеток может также служить количество полей зрения с полным отсутствием митозов (<sup>2,3</sup>). Наименьшее количество полей зрения без митозов обнаружено после введения ЛС. При использовании данных по аскаридозным собакам оно почти вдвое ниже, чем в контроле, и различие еще больше увеличивается при их исключении (табл. 2). Наибольшее количество полей зрения без митозов обнаружено после введения НС. В случае использования данных



Число ядрышек в ядре, площадь ядрышка и митотическая активность после введения лейкоцитарной и нативной сывороток \*

Вариант опыта	6 день			31 день		
	число ядрышек в ядре	площадь ядрышка, мм <sup>2</sup>	м. а.	число ядрышек в ядре	площадь ядрышка, мм <sup>2</sup>	м. а.
Введение ЛС	1,7	0,8	1,4	1,6	1,0	2,6
Введение НС	0,9	1,4	0,6	1,1	1,1	1,9
Показатели при ЛС	1,9	0,6	2,3	1,4	0,9	1,4
Показатели при НС						

\* Все показатели в контроле приняты за единицу.

по аскаридозным собакам число полей зрения без митозов на 11%, а при их исключении — на 50% больше, чем в контроле.

Через 142 дня после введения ЛС — как при использовании аскаридозных собак, так и при исключении их — м. а. находится на уровне контроля. Характер кривых распределения полей зрения с одинаковым числом митозов, среднее число митозов в одном поле зрения (табл. 1) и число полей зрения с полным отсутствием митозов (табл. 2) практически одинаковы в опыте и в контроле. Лишь по последнему показателю (при использовании данных по собакам аскаридозной № 41 и № 38) наблюдается различие в опыте и контроле: число зрения без митозов после введения ЛС на 38% выше, чем в контроле (табл. 2). Это повышение объясняется чрезвычайно низкой м. а. изучаемых клеток собаки № 38 ( $M = 0,55 - \pm 0,11$ ). Такая низкая м. а. наблюдалась только у одного животного из 5 исследованных (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>, <sup>5</sup>). Возможно, что это явление связано с необычным строением зародышевых центров лимфатического узла данного животного, в которых обнаружено большое количество плазматических клеток, и с атипичностью гистологической картины щитовидной железы (неопубликованные данные И. Э. Милановской).

Ранее (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>, <sup>4</sup>) было установлено изменение м. а. после введения ЛС и НС в дозе 1 мл/кг на 6, 11 и 31 дни. Сопоставление результатов этих исследований с данными настоящей работы показывает, что преимущество ЛС особенно велико в более ранние сроки — через 48 час. и на 6 день после 3-го введения. В эти сроки НС не только не стимулирует, но даже угнетает м. а. изучаемых клеток. На 11 и на 31 дни, когда наблюдается стимулирующее действие НС, преимущество ЛС сохраняется, но оно значительно меньше. В работе (<sup>4</sup>) изучалось влияние разных доз ЛС и НС на м. а. клеток зародышевых центров лимфатических узлов брыжейки собак на 11 день после 3-го внутримышечного введения. Сравнение полученных данных с данными настоящей работы показывает, что стимулирующее м. а. действие оказывают обе сыворотки и при различных дозах на 11 день после введения. Влияние их в этих условиях опыта различается степенью стимуляции м. а. — эта степень выше после введения ЛС. Различие в механизме действия ЛС и НС в более ранние сроки (48 час. и 6 день) и в более поздние (11 и 31 дни) после введения на м. а. изучаемых клеток можно, как нам думается, связать с характером изменений ядрышек в ядрах этих же клеток на 6 и 31 дни после 3-го внутримышечного введения ЛС и НС в дозе 1 мл/кг (<sup>2</sup>).

Из табл. 3 следует, что на 6 день число ядрышек в одном ядре после введения ЛС увеличивается, а размеры их уменьшаются. После введения НС наблюдается несколько иная закономерность: число ядрышек не возрастает, размеры же их увеличиваются.

Таким образом, на 6 день после введения стимулирующее действие ЛС связано с увеличением количества более мелких ядрышек в одном ядре, а угнетение м. а. при воздействии НС находится в очевидной зависимости

т увеличения размеров ядрышек при отсутствии изменений их количества в одном ядре.

На 31 день, когда действие ЛС и НС различается лишь степенью стимулирующего действия на м. а. с преимуществом на стороне ЛС, размеры ядрышек в обоих вариантах опыта почти не различаются, а число их в одном ядре больше после введения ЛС.

Следовательно, стимулирующее м. а. действие ЛС и НС на 31 день каким-то образом связано с увеличением количества ядрышек в одном ядре и уменьшением их размеров; более сильное стимулирующее действие ЛС в этих условиях опыта зависит, по-видимому, от большего числа ядрышек в ядре по сравнению с числом их после введения НС.

Увеличение количества ядрышек в ядре при уменьшении их размеров приводит к увеличению активной поверхности ядрышек и, следовательно, к усилению ферментативной активности их и к повышению уровня происходящего в клетках синтеза белковых тел; эти условия, возможно, и определяют повышение количества митозов в зародышевых центрах лимфатических узлов, как это обсуждено в работе (4).

Следует также отметить, что на 31 день после введения количество ядрышек при ЛС больше количества ядрышек при НС ровно во столько раз, во сколько раз м. а. при ЛС больше м. а. при НС. В свою очередь, эта величина (1,4 раза) близка к величине, выражающей преимущество м. а. при ЛС над м. а. при НС на 11 день после введения доз от 0,1 до 3,0 мл/кг (в 1,3—1,6 раза). Эти величины получены на 39 животных, т. е. на достаточно большом материале, при изучении двух различных показателей (число митозов и ядрышек), различными методами и, следовательно, не могут быть случайными. По-видимому, они отражают реальные различия в механизме действия ЛС и НС на 11 и 31 дни после 3-го внутримышечного введения.

Итак, лейкоцитарная сыворотка в дозе 1 мл/кг через 48 час. после 3-го внутримышечного введения в 1,5 раза повышает митотическую активность клеток зародышевых центров лимфатических узлов брыжейки собак по сравнению с контролем и в 3 раза по сравнению с нативной сывороткой.

Через 142 дня после введения той же дозы лейкоцитарной сыворотки митотическая активность изучаемых клеток не отличается от контроля. Нативная сыворотка в тех же условиях опыта через 48 час. после введения понижает митотическую активность вдвое по сравнению с контролем.

Результаты этой работы в сопоставлении с опубликованными ранее (2-4) позволяют последовательно проследить динамику изменений митотической активности в нарастающие сроки после введения лейкоцитарной сыворотки и тем самым ближе подойти к пониманию механизма ее стимулирующего влияния на общую реактивность организма. Полученные данные согласуются с результатами исследований других авторов (1, 5-9).

Институт морфологии животных  
им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
14 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. К. Хрущов, Тез. докл. VI Всесоюз. съезда анат., гистол. и эмбриол., Харьков, 1958, стр. 353. <sup>2</sup> А. Ф. Чередниченко, Тез. докл. VI Всесоюз. съезда анат., гистол. и эмбриол., Харьков, 1958, стр. 546. <sup>3</sup> А. Ф. Чередниченко, ДАН, 112, № 6, 1109 (1957). <sup>4</sup> А. Ф. Чередниченко, ДАН, 120, № 6 (1958). <sup>5</sup> Г. К. Хрущов, Роль лейкоцитов крови в восстановительных процессах в ткани, Изд. АН СССР, 1945. <sup>6</sup> Г. К. Хрущов, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, в. 18, 1956. <sup>7</sup> Н. В. Попова, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, в. 18, 1956. <sup>8</sup> Н. В. Попова, ДАН, 65, № 5 (1949). <sup>9</sup> В. Н. Шредер, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, в. 18, 1956.

И. Б. ТОКИН

# УЛЬТРАСТРУКТУРА ЩЕТОЧНОЙ КАЕМКИ КИШЕЧНЫХ КЛЕТОК PARASCARIS EQUORUM

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 24 X 1958)

В последние годы появился ряд интересных электронномикроскопических работ<sup>(1-6, 9, 10 и мн. др.)</sup>, посвященных изучению ультраструктуры эпителиальных клеток, в особенности структурных специализаций клеточной поверхности. Большая часть этих исследований касается тонкого строения реснитчатого эпителия самых различных групп животных<sup>(4, 5)</sup>, тогда как работ, посвященных кишечному эпителию, мало, и выполнены они главным образом в 1950—1954 годах, когда техника получения сверхтонких срезов была еще сравнительно невысока. Наиболее важным результатом электронномикроскопических исследований кишечных клеток явилось доказательство па-

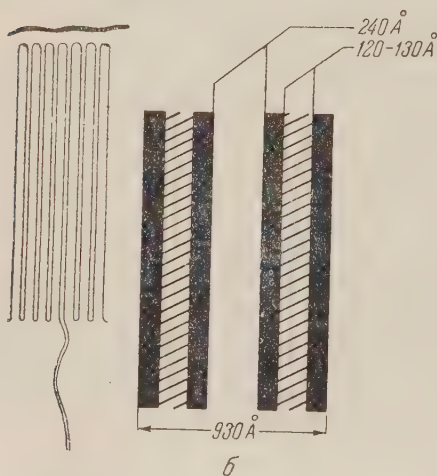


Рис. 1. Схема строения щеточной каемки. а — общий вид апикальной части кишечной клетки, б — строение отростка

лочковидного строения кутикулы кишечного эпителия<sup>(3, 6, 9, 10)</sup>. Вместе с тем, тонкая структура кутикулы кишечной клетки до сих пор остается почти неисследованной. Нами изучалось строение так называемой щеточной каемки кишечных клеток *Parascaris equorum*.

Небольшие участки кишечника аскариды фиксировались в буферированном ацетатвероналом 1% раствора четырехокси осмия при pH 7,3 по Паладу<sup>(8)</sup> и заливались в смесь метакрилатов бутила и метила (1:4) по Ньюмену, Бориско и Свердлову<sup>(7)</sup>. Срезы толщиной 200—250 Å изготавливались с помощью стеклянных ножей на ультрамикротоме системы Шестранда и исследовались без удаления материала заливки в электронном микроскопе УЭМ-100 при напряжении 60 кВ. Полученные данные представлены

в виде схем (рис. 1) и микрофотографий (рис. 2), из которых хорошо видно, что щеточная каемка является совокупностью тесно расположенных по отношению друг к другу многочисленных палочковидных выростов апикальной части цитоплазмы кишечных клеток. Высота этих выростов достигает 4  $\mu$ , а их диаметр 930 Å; таким образом, площадь одного отростка равняется 1,183  $\mu^2$ . Так как расстояние между отростками колеблется от 300 до 400 Å, а количество отростков, приходящихся на одну клетку, варьирует от 4200 до 4800, то общая площадь поверхности всех отростков одной клетки составляет приблизительно 5680  $\mu^2$ , чем достигается значительное увеличение поверхности клетки (примерно в 35 раз) и что хорошо соответствует данным, полученным на ряде объектов<sup>(2, 3, 6, 9)</sup>. На косых (рис. 2 д, е) и попереч-



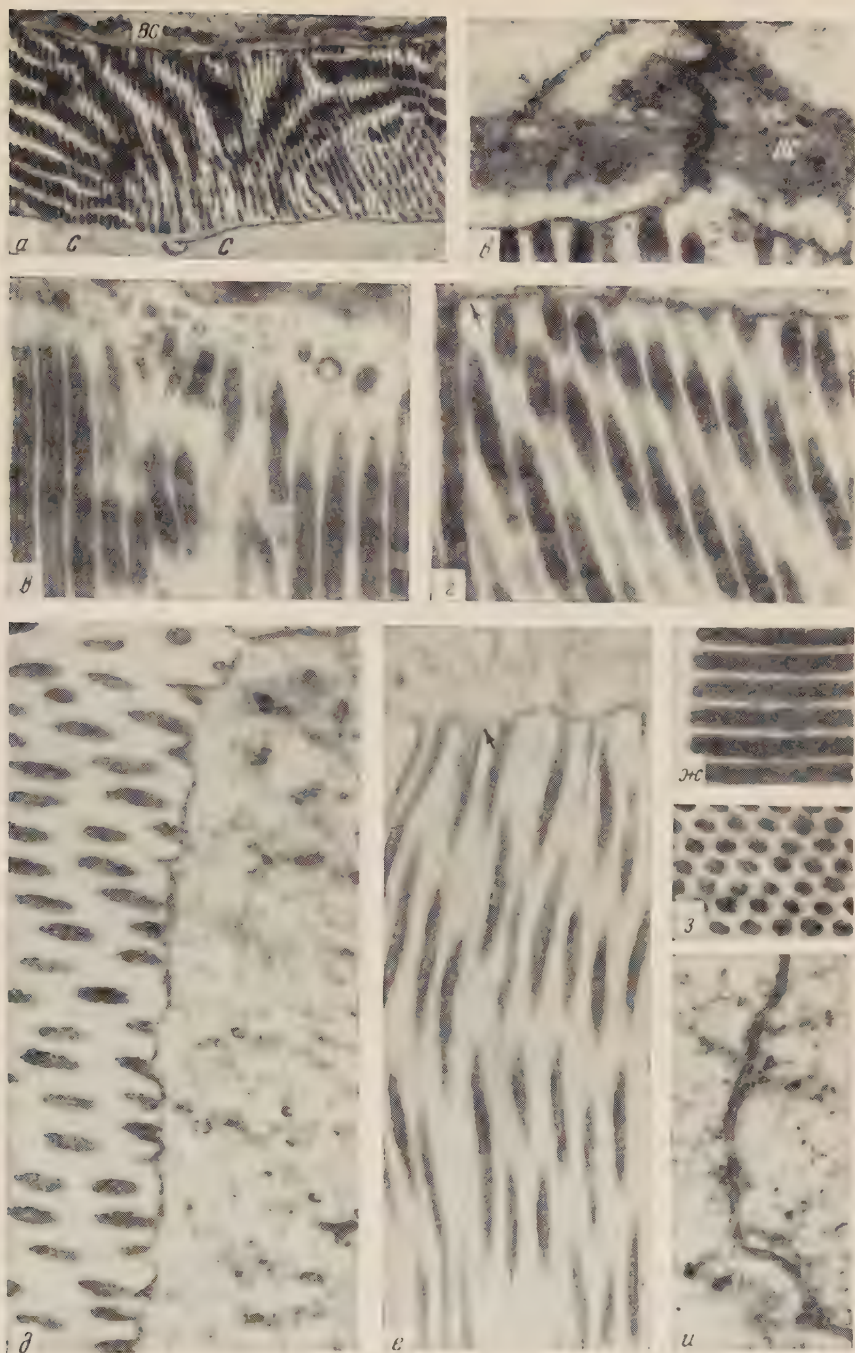
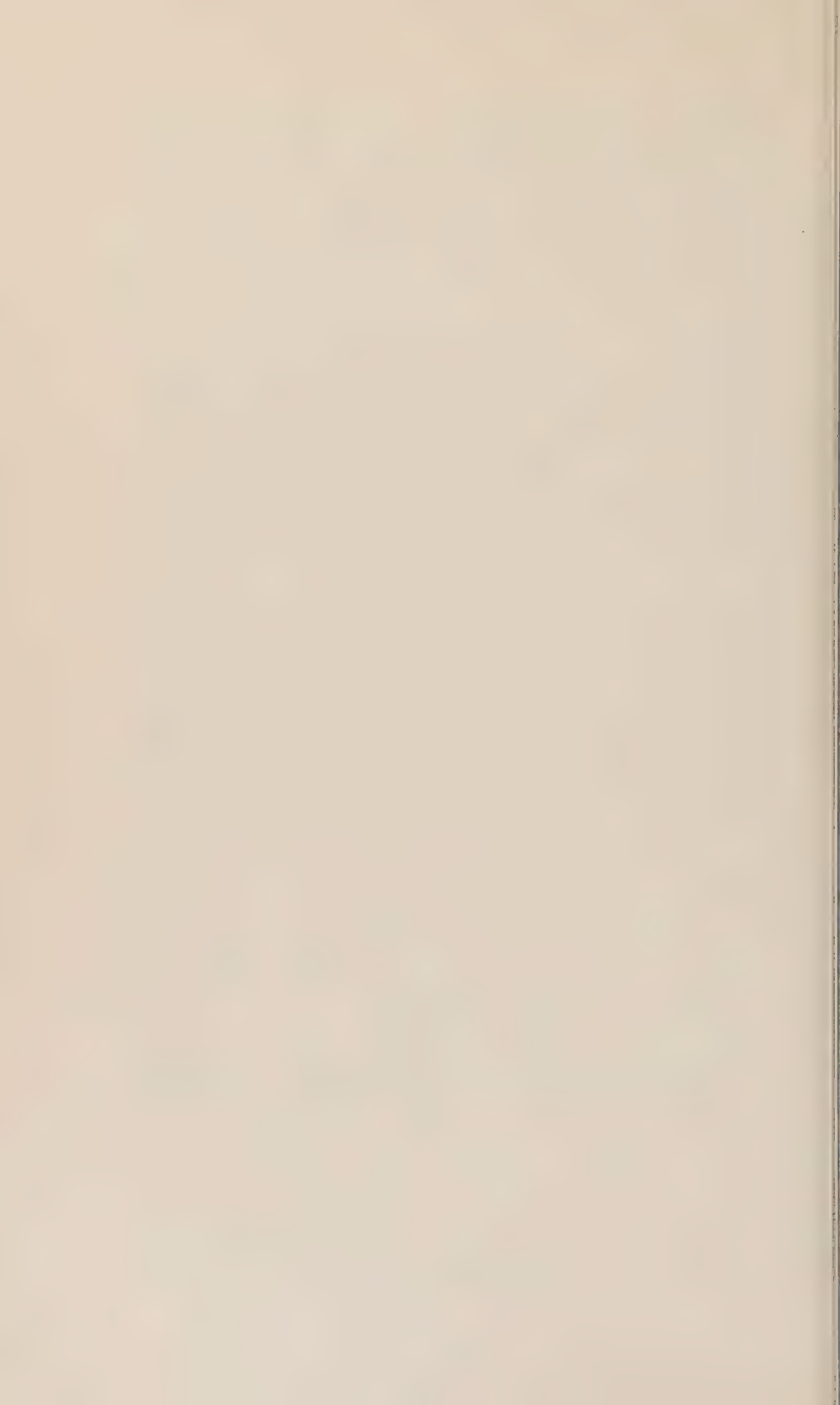


Рис. 2. Ультраструктура щеточной каемки. а -- 6100 $\times$ , б -- ж, и -- 32000 $\times$ , з -- 28 000 $\times$



ных (з) срезах через щеточную каемку видно, что имеет место периодическое расположение отростков по двум направлениям, угол между которыми составляет  $\sim 60^\circ$ . Период повторяемости по одной оси равен 120, по другой 160 мр.

Каждый отросток представляет собой образование, обладающее довольно сложной ультраструктурой. Полости отростков, непосредственно сообщаемые с цитоплазмой апикальной части клетки, ограничены оболочкой, являющейся продолжением клеточной мембраны и состоящей из трех слоев (рис. 1 и рис. 2 б — ж) — внутренней и наружной ограничительных мембран и промежуточного гомогенного слоя. Расстояние между мембранами достигает 120—130 Å, а толщина мембран — 108 Å, общая толщина оболочки отростка, таким образом, составляет 340—345 Å (рис. 1б).

Полости отростков выглядят по-разному. В одних клетках они заполнены гомогенным содержимым, электроннооптическая плотность которого превышает плотность промежуточного слоя оболочки (рис. 2 б, в, г, ж). В других же клетках преобладают отростки со светлыми полостями (рис. 2 д, е), электроннооптическая плотность которых одинакова с плотностью промежуточного слоя оболочки или даже меньше.

На микрофотографиях видно, что полости отростков не сообщаются с полостью кишечника. Помимо индивидуальных оболочек отростка (рис. 2ж) имеется очень нежная общая мембрана (рис. 2а), выстилающая щеточную каемку. Толщина этой мембраны составляет  $\sim 217$  Å. По-видимому, она довольно упруга, хотя никаких волокнистых элементов внутри нее обнаружить не удается. Во всяком случае, в местах повреждения она закручивается в виде спирали (рис. 2а, С). Общая мембрана идет почти вплотную к апикальной части щеточной каемки на расстоянии 340 Å и, вероятно, является продуктом дифференциации оболочек отростков.

Диаметры полостей (рис. 1б, 2г) постоянны почти на всем протяжении отростков, за исключением их базальных частей, где нередко наблюдаются сужения полостей (рис. 2г, е, отмечены стрелками) до 93 Å. Это обстоятельство, возможно являющееся отражением функционального состояния отростков, послужило поводом для ошибочных заключений об их полной <sup>(1)</sup> или частичной <sup>(10)</sup> изоляции от клеток.

В щеточной каемке, особенно часто в ее базальной части (рис. 2б), встречаются своеобразные кольцевидные образования, по размерам в общем соответствующие диаметру поперечного сечения отростков. Они очень распространены у границ двух соседних клеток, хотя нередки случаи, когда их нет.

Вместе с тем эти кольцевидные структуры иногда присутствуют в центральной части щеточной каемки, располагаясь рядами, составляющими продолжения соответствующих им частей отдельных выростов. Кольцевидные образования можно толковать как дефекты в развитии отростков. Но не меньше оснований и для предположения, что они являются разрезами через необычайно волнистые отростки. В этом случае кольца с диаметром, меньшим диаметра отростков, будут соответствовать срезу через их оболочки, что делает понятным наличие в таких случаях лишь одной ограничительной мембраны в кольцах меньших размеров.

Любопытны детали строения мест перехода полостей отростков в цитоплазму клетки и переходов их оболочек в клеточную мембрану. Иногда встречаются картины (рис. 2б), создающие впечатление, что содержимое полостей отростков продолжается в апикальную цитоплазму. Это создает ложную иллюзию <sup>(2)</sup> наличия опорного корневого аппарата или проникновения питательных веществ в клетку. В действительности эти микрофотографии дают нам изображение срезов, прошедших не через центр базальных частей отростков, а через их краевую зону. Следует учесть также и то, что часто наблюдаются случаи волнистости (рис. 2д) хода отростков, а также, что в нижележащих слоях отростки могут идти по направлениям, не параллельным направлению хода отростков, попавших в плоскость сре-



за. Эти обстоятельства делают возможными — при известных углах плоскости среза по отношению к ходу отростков — разрезы как через отростки, лежащие на разных уровнях (рис. 2е), так и через участки цитоплазмы, в которых нижележащие отростки оканчиваются.

Становится понятным нередкое присутствие особого «слоя» (рис. 2а,б,ВС) в апикальной части цитоплазмы, идущего параллельно клеточной мембране. Эта плотная зона, с колеблющейся в зависимости от направления среза от 310 до 620 м $\mu$  толщиной, часто представляется слабоволокнистой. Иногда в ней можно различить округлые тельца; диаметр их соответствует диаметру отростков. Ниже, под этим слоем, находится светлая зона, почти совершенно свободная от включений. Эта зона, глубиной до 8  $\mu$ , заполнена лишь довольно крупными цитоплазматическими гранулами, диаметром около 220 Å.

В местах перехода оболочек отростка в клеточную мембрану (рис. 2 в) видно, что клеточная мембрана сильно уплотняется, ее двойные мембраны становятся почти неразличимыми, а общая толщина делается примерно в 2,7 раза меньше, чем толщина оболочек отростков.

Межклеточные мембраны соседних клеток у вершины апикальной части клетки, в свою очередь, несколько отличаются от пограничных клеточных мембран. Двойная природа клеточных мембран здесь снова становится отчетливой (рис. 2 и).

Расстояние между отдельными составляющими мембранами равно 52 Å, а их общая толщина вместе с промежуточным слоем 158 Å.

Мембраны соседних клеток идут почти вплотную друг к другу, и никаких межклеточных пространств в кишечном эпителии *Parascaris equorum*, как и в кишечных эпителиях ряда изученных форм, не наблюдается. Лишь у самой вершины клеток начинается слабое расхождение мембран соседних клеток, которое, впрочем, не превышает 95 Å.

Таким образом, на основании изучения ультраструктуры щеточной каемки можно отметить следующее:

1. Щеточная каемка является сложно организованным образованием и состоит из множества плотно расположенных палочковидных отростков, значительно увеличивающих клеточную поверхность (в 35 раз).

2. Отростки, являющиеся пальцеобразными выпячиваниями клеточной мембраны, в свою очередь обладают сложным строением. Полость их ограничена двойной оболочкой. Кроме того, имеется общая для всей щеточной каемки мембрана толщиной  $\sim 217$  Å.

3. В клетках кишечного эпителия никаких опорных структур не обнаружено; по-видимому, эту функцию несут хорошо развитые индивидуальные оболочки отростков и общая мембрана щеточной каемки.

Институт морфологии животных  
им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
6 X 1958.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. H. Bretschneider, Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, 53, 531 (1950). <sup>2</sup> L. H. Bretschneider, Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, 57, 524 (1954). <sup>3</sup> A. J. Dalton, H. Kahler, M. J. Striebach, B. J. Lloyd, J. Nat. Cancer Inst., 11, 439 (1950). <sup>4</sup> D. W. Fawcett, Laryngoscope, 64, 557 (1954). <sup>5</sup> D. W. Fawcett, K. R. Porter, J. Morphol., 94, 221 (1954). <sup>6</sup> B. Granger, R. F. Barek, Anat. Rec., 107, 423 (1950). <sup>7</sup> S. B. Newman, E. Borysko, M. Swerdlow, J. Res. Nat. Bur. Stand., 43, 183 (1949). <sup>8</sup> G. E. Palade, J. Exp. Med., 95, 285 (1952). <sup>9</sup> D. C. Pease, R. F. Baker, Am. J. Anat., 87, 349 (1950). <sup>10</sup> F. S. Sjöstrand, J. Rhodin, Exp. Cell Res., 4, 426 (1953).

Б. Б. ФУКС

## ГИСТОХИМИЯ ФОСФОМОНОЭСТЕРАЗ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ И ДЕГЕНЕРАЦИИ НЕРВА ПОСЛЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 19 XI 1958)

В новейшее время появились работы, посвященные изучению локализации кислой фосфомоноэстеразы в нормальном и поврежденном нерве (<sup>3, 6, 7, 9, 10, 12, 15, 18, 19</sup>). В нормальном нервном волокне фермент найден в аксоне и миелиновой оболочке. Усиление окрашиваемости нервных волокон в центральном отрезке пересеченного нерва многие авторы рассматривают не как следствие повышения активности фермента, но как результат изменения физико-химических свойств волокон. Щелочная фосфомоноэстераза найдена в миелиновой оболочке и в аксоне (<sup>3, 6, 7, 10, 15, 18</sup>) нормального и поврежденного нерва.

В настоящей работе мы ставим задачу проследить динамику фосфомоноэстераз в регенерирующем и дегенерирующем нервном волокне и сопоставить результаты исследования с результатами, полученными при помощи импрегнационных методов. С этой целью нами было поставлено 78 опытов с перерезкой седалищного нерва у кроликов, собак и кошек, а также исследованы седалищные нервы, взятые у 15 кроликов, 5 собак и у 2 трупов людей, умерших от болезней. В 31 опыте на животных в центральном и, в части случаев, в периферическом отрезках нерва исследовались кислая и щелочная фосфомоноэстеразы. В остальных опытах применялись методы импрегнации по Бильшовскому—Грос, окраска по Шпильмейеру и по Ван-Гизону, выявлялись ферменты сукциноксидазной системы и мукополисахариды. В эксперименте препараты забирались для исследования через 1; 3; 6; 10; 15; 20; 25 и 30 суток и через 1,5; 2; 2,5; 4 и 6 мес. после операции.

С целью выбора оптимальной техники подготовки срезов для исследования фосфомоноэстераз периферического нерва мы испытали следующие варианты: 1) фиксации свежего кусочка в 80° спирте, промывка, резка на замораживающем микротоме, инкубация; 2) фиксация, промывка и инкубация целого кусочка нерва, заливка в парафин, изготовление срезов, инкубация, депарафинированных срезов; 3) фиксация, заливка в парафин, изготовление срезов, инкубация, депарафинированных срезов; 4) изготовление срезов из свежемороженого кусочка нерва, фиксация срезов в спирте, промывка, инкубация; 5) изготовление пленочного препарата из свежего нерва, фиксация в спирте, промывка, инкубация.

Наилучшие и достаточно стандартные результаты были получены в предпоследнем и последнем вариантах.

В нормальном нерве кислая фосфомоноэстераза локализуется в аксоплазме и в миелиновых оболочках волокон в стенке мелких артерий и вен, а также в сосудистых окончаниях в эпиневрии. В миелиновых оболочках окрашиваются ядра шванновских клеток и сам миелин, имеющий на препаратах зернистое строение. Малоактивная щелочная фосфомоноэстераза имеется только в миелиновых оболочках, высокоактивная — выявляется в эндотелии капилляров нерва.

Обработка свежемороженых срезов нерва жирорастворителями ослабляла, но не уничтожала активности ферментов и не меняла их топографию. Обработка срезов жирорастворителями вела к тому, что мякотные оболочки не окрашивались по Шпильмейеру. В водных растворах из нефиксированных срезов быстро терялась кислая фосфатаза, чего не бывало, если срез предварительно был обработан охлажденным спиртом.

«Устойчивость» миелиновой оболочки падает после обработки кусочка нерва жирорастворителями. Так, замораживание нерва после фиксации в охлажденном спирте и промывки в воде ведет к распаду мякотной оболочки на группы гранул или на отдельные гранулы, содержащие активные фосфоноэстеразы. Гранулы имеют сферическую форму. Они водонерастворимы и не проникают через коллоидную пленку, которой закрыт срез.

После травмы активность кислой фосфоноэстеразы резко нарастает в аксонах и мякотных оболочках небольшого отрезка нерва, ближайшего к месту травмы. Повышение активности щелочной фосфатазы незначительно. По мере образования центральной невромы можно видеть, что активность кислой фосфоноэстеразы повышена на всем протяжении новообразованных нервных веточек, но особенно велика в колбах роста.

Мы произвели фотометрию препаратов при помощи микрофотометра МФ-1. Сравнивался участок центрального отрезка нерва у места травмы (II зона — см. табл. 1) и участок нерва, расположенный проксимальнее (III зона). Оказалось, что период наибольшей активности энзима соответствует 1—2 мес. после травмы.

Таблица 1

	Кролик № 78, длит. опыта 1 сутки		Кролик № 79, длит. опыта 6 сут.		Собака № 5, длит. опыта 10 сут.		Кролик № 10, длит. опыта 45 сут.		Кролик № 5328, длит. опыта 75 сут.		Собака № 58 длит. опыта 180 сут.	
	II зона	III зона	II зона	III зона	II зона	III зона	II зона	III зона	II зона	III зона	II зона	III зона
Пропускание (средняя)	12,4	108,0	23,6	102,0	19,6	97,0	26,0	82,7	57,3	105,8	74,9	82,3
Число измерений	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Среднее квадратичное отклонение	20,8	28,1	19,4	29,9	14,3	28,2	36,5	14,3	13,1	15,7	15,0	11,5
Ошибка	2,9	3,9	2,7	3,6	2,0	3,9	5,1	2,0	1,9	2,2	2,1	1,6
Разность	95,6		78,4		77,4		56,7		48,5		7,4	
Ошибка разности	4,3		4,2		3,3		5,4		2,8		2,6	
Относительный прирост оптической плотности во II зоне сравнительно с III зоной	0,9405		0,6355		0,6955		0,5024		0,2672		0,0414	

Примечание. 1. II зона — зона травмы, III зона — расположенная проксимальнее области повреждения. 2. Пропускание выражено в миллиметрах шкалы гальванометра. Оптическая плотность (экстинкция) вычислена по формуле  $C = \lg \frac{I_0}{I}$ , где  $C$  — экстинкция,  $I_0$  — интенсивность света, прошедшего через III зону, и  $I$  — интенсивность света, прошедшего через II зону.

Заслуживает внимания факт резкого повышения окрашиваемости соединительной ткани невромы при выявлении щелочной фосфоноэстеразы на 10 день после травмы.

В периферическом отрезке нерва складываются две зоны. В короткой зоне у места травмы также отмечено повышение активности кислой фосфоноэстеразы в аксонах и мякотных оболочках в течение нескольких дней после повреждения.

На 6; 10 и 15 дни в периферическом отрезке образуются овоиды. Аксоны в овоидах распадаются на обрывки и зерна, содержащие кислую фосфатазу. Начиная с 10 дня активность фосфоноэстераз постепенно падает во внутренних, а затем и в наружных слоях овоида.

Некоторые авторы<sup>(9, 10)</sup> склонны рассматривать усиление окраски нервных волокон (при выявлении кислой фосфатазы) в области травмы



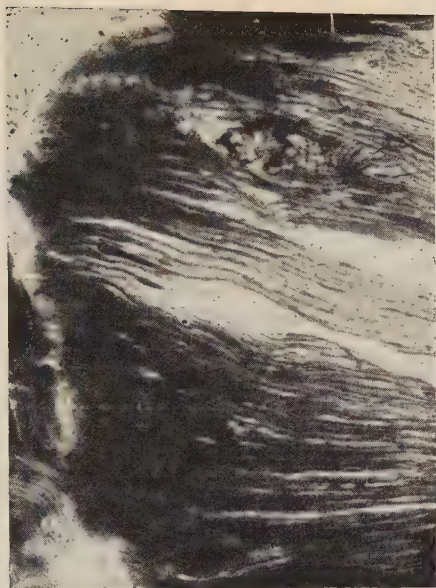


Рис. 1. Повышение активности кислой фосфомоноэстеразы в нервных волокнах центрального отрезка нерва у места повреждения. Суточный опыт. Ок. 7, об. 10× (апохр.)



Рис. 2. Высокая активность кислой фосфомоноэстеразы в колбах роста на 20 день регенерации. Ок. 20, об. 20× (апохр.)

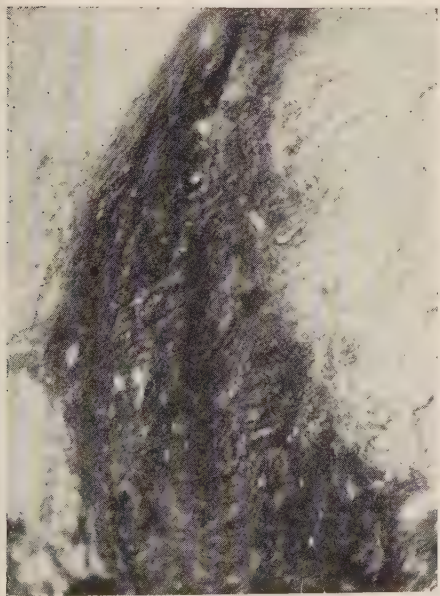


Рис. 3. Щелочная фосфомоноэстераза в центральной невrome на 10 день регенерации. Ок. 5, об. 10× (апохр.)

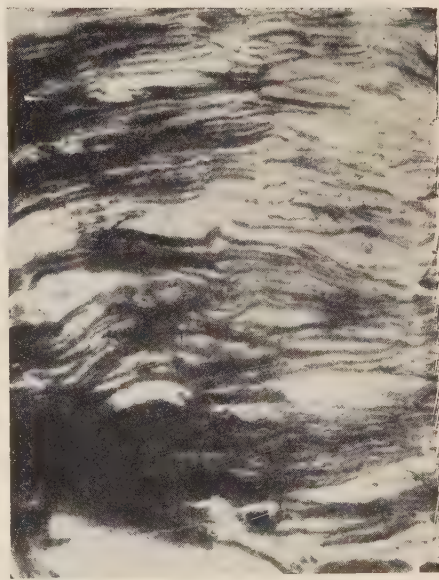


Рис. 4. Кислая фосфомоноэстераза в периферическом отрезке нерва на 3 день после перерезки. Ок. 10, об. 10× (апохр.)



те как истинное увеличение активности энзима. Для исключения предполагаемых (диффузионных и адсорбционных) артефактов мы предприняли следующие контрольные исследования\* со следующими результатами (перед инкубацией срезы закрывались коллоидной пленкой).

1. При инкубации нефиксированных срезов разница в окраске между зоной травмы и проксимальными отделами нерва сохранялась.

2. Нагревание срезов до  $90^{\circ}$  в течение 5 мин. предупреждало окраску нормального и регенерирующего нервного волокна.

3. Добавление в инкубационной смеси фтористого натрия (0,01 М) также предупреждало окраску.

4. При исключении глицерофосфата из инкубационной смеси нормальное и регенерирующее волокно не окрашивались.

5. Опыты с адсорбцией ортофосфата натрия показали, что избирательная адсорбция этого вещества регенерирующими нервными волокнами не имеет места.

6. Производилась инкубация срезов, инактивированных нагреванием, в присутствии перекиси водорода при  $37^{\circ}$ . Добавление перекиси водорода имело следствием постепенное расщепление глицерофосфата (рН инкубационной смеси контролировался). Таким образом, химически воспроизводился весь цикл реакций, присущих методу Гомори, в условиях, когда активность энзима была подавлена. Отсутствие окраски нормальных и регенерирующих нервных волокон в таких условиях свидетельствовало против физико-химического объяснения усиления окраски регенерирующего нервного волокна.

7. Производилась инкубация среза, не подвергнувшегося инактивации при температуре  $4^{\circ}$  с добавлением перекиси водорода. В таких условиях также имело место химическое расщепление глицерофосфата с образованием ортофосфата свинца. Но в отличие от п. 6 не была инактивирована фосфомоноэстераза и отсутствовали всякие другие физико-химические изменения ткани, связанные с нагреванием. При такой постановке опыта также отсутствовала адсорбция образующегося ортофосфата свинца нервным волокном. Нервное волокно не окрашивалось.

8. Инкубация среза в присутствии перекиси водорода и ингибитора — фтористого натрия — при  $37^{\circ}$  дала аналогичные результаты.

Таким образом, тепловая инактивация кислой фосфомоноэстеразы, торможение активности фермента низкой температурой и при помощи ингибитора дали одинаковые результаты — отсутствие окраски в условиях, когда имело место непрерывное образование ортофосфата свинца.

9. При инкубации в смеси, не содержащей азотнокислого свинца (в течение нескольких часов), с последующей инкубацией в смеси, не содержащей глицерофосфата, с добавлением или без добавления перекиси водорода, первые волокна не окрашивались. При помощи этих опытов, по-видимому, удалось исключить возможность избирательной адсорбции глицерофосфата натрия как причины более интенсивной окраски регенерирующего нервного волокна.

10. При инкубации в одном сосуде двух срезов, один из которых был предварительно инактивирован нагреванием, оказалось, что неинактивированный срез был хорошо окрашен, тогда как инактивированный не окрашивался. Тем самым была исключена возможность диффузии и адсорбции фосфомоноэстеразы из срезов в раствор и из раствора в срез.

Как показано ранее (7), появление кислой фосфатазы вокруг новообразованного аксона совпадает с появлением липидов. Приведенные в настоящей статье данные показывают, что падение активности этого энзима в дистальном отрезке начинается практически после 10 дня от момента повреждения, т. е. тогда, когда (17) начинаются химические изменения липидов, фосфолипидов в частности.

\* См. также (3, 5).



Сопоставление вышеописанных фактов с литературными (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>4</sup>) и собственными данными, полученными при помощи импрегнационных методик, позволяет заключить, что повышение активности кислой фосфатазы происходит в зоне усиленного новообразования нервных ветвей (в поврежденных и новообразованных волокнах, а также в колбах роста). Излагаемые факты, как нам кажется, подтверждают гипотезу (<sup>11</sup>) о повышении обмена веществ с преобладанием синтеза в зоне новообразования нервных волокон. Речь идет о местном усилении обмена, которое не распространяется на весь аксон и которое на первых порах наблюдается даже при отсутствии связи с телом нервной клетки. Однако нет оснований говорить об автономности этого процесса (<sup>11</sup>), ибо (<sup>10</sup>, <sup>13</sup>) на другом конце усеченного нейрона в теле нервной клетки также наблюдаются изменения активности ферментов.

Дальнейшее изучение обмена веществ в поврежденном нерве позволит по-видимому, активно вмешиваться в процесс его регенерации путем местного и общего воздействия на некоторые стороны обмена регенерирующего нервного волокна.

Новосибирский институт  
восстановительной хирургии

Поступило  
7 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. С. Дойников, Избр. тр. по нейрогистологии и невропатологии, М., 1955.
- <sup>2</sup> Б. И. Лаврентьев, Тез. докл. ВИЭМ, 1942, Новосибирск. <sup>3</sup> В. В. Португалов, Очерки гистофизиол. нервных окончаний, М., 1955. <sup>4</sup> В. В. Семенов-Тянь-Шанская, Регенерация нервных стволов конечностей, дисс., Л., 1952.
- <sup>5</sup> Б. К. Скирко, Вopr. мед. хим., **4**, 304 (1955). <sup>6</sup> Б. Б. Фукс, Тез. докл. итоговой научн. конфер. посвящ. 20-летию Новосибирского мед. института, 1956.
- <sup>7</sup> Б. Б. Фукс, ДАН, **113**, № 3 (1957). <sup>8</sup> Б. Б. Фукс, ДАН, **118**, № 2 (1958).
- <sup>9</sup> G. W. Bartelmez, S. H. Bensley, Science, **106**, № 2765, 639 (1947).
- <sup>10</sup> E. Bozzetti, Arch. Sci. med., **98**, № 4, 255 (1954). <sup>11</sup> Raman y Cajal, Degeneration and regeneration of the nervous system, Oxford, 1928. <sup>12</sup> B. Heinzen, Anat. Rec., **9**, 193 (1947). <sup>13</sup> H. A. Howe, R. C. Mellors, J. Exp. Med., **81**, № 5 (1945).
- <sup>14</sup> A. M. Lassek, E. D. Benker, Anat. Rec., **97**, 395 (1947). <sup>15</sup> H. J. Lehman, Zs. f. Zellforsch., **37**, 6, 547 (1952). <sup>16</sup> I. Marchant, J. Anat., Lond., **83**, 227 (1949).
- <sup>17</sup> C. Noback, W. Montagna, J. Comp. Neurol., **97**, 2, 211 (1952). <sup>18</sup> T. Smoraiski, J. Histochem. and Cytochem., **5**, 1 (1957). <sup>19</sup> A. Wolff, E. A. Kabat, W. Newman, Am. J. Pathol., **19**, 423 (1943).

Л. А. РОЗЕНБЕРГ, И. Б. УЛАНОВСКИЙ и Ю. М. КОРОВИН

## ВЛИЯНИЕ БАКТЕРИЙ НА КОРРОЗИЮ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ В УЗКИХ ЗАЗОРАХ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 23 XII 1958)

Нержавеющие стали в узких зазорах в морской воде подвержены интенсивной коррозии (<sup>5-7</sup>). В связи со значительным влиянием бактерий на процесс коррозии (<sup>2, 3</sup>) представляет интерес изучение развития бактерий в зазорах. Разрушения в зазорах являются, в основном, результатом работы гальванических пар, причем поверхность зазора работает анодом, а окружающая поверхность — катодом (<sup>5-7</sup>). Наши наблюдения показали, что коррозионные процессы, имеющие место в зазоре, оказывают решающее влияние на жизнедеятельность бактерий. В связи с этим авторы изучали развитие бактерий как при работе зазора в качестве анода, т. е. когда уже существует на поверхности стальной пластинки гальваническая пара, так до возникновения гальванической пары зазор — окружающая поверхность.

В опытах были образцы из нержавеющей стали 1Х13 и 1Х18 Н9Т размером 50×10×1 мм при лабораторных исследованиях и 240×180×4 мм при испытаниях в море. Поверхность образцов шлифовалась и перед испытанием обезжиривалась спиртом и фламбировалась над спиртовой горелкой. Опыты проводились на Черном море. Средой для испытаний в лабораторных условиях служила натуральная морская вода. Необходимая величина рН достигалась добавкой HCl. Опыты ставились с *Vibrio desulfuricans*, *Leptothrix crassa*, *Pseudomonas fluorescens liquefaciens* и *Bac. mycoides*. Кроме того, велись наблюдения над сообществом сапрофитных бактерий морской воды и над культурой, выделенной из этого сообщества и превалирующей в нем, — условно названной нами К-1. Заражение бактериями опытных колб с 1 л морской воды производилось 2 мл жидкой болтушки культуры *Bac. mycoides* или *Pseudomonas fluorescens*, или *Leptothrix crassa*, или К-1, полученной путем смыва 2—3-суточной агаровой культуры 10 мл воды. В случае *Vibrio desulfuricans* в опытную колбу вносилось 5 мл 5—7-суточной культуры на жидкой среде Таусона. Заражение опытных колб сапрофитными бактериями производилось путем внесения в стерилизованные колбы натуральной морской воды. Для учета бактерий, выросших на стальной пластинке, с поверхности образцов производился отскоб (<sup>2</sup>). Количество железо- и десульфуризирующих бактерий определялось путем микроскопирования мазков, окрашенных карболовым эритрозином, стальные бактерии подсчитывались чашечным методом на пластинках МПА.

Развитие бактерий при работе зазора в качестве анода. В случае, когда на поверхности стальной пластинки возникает гальваническая пара, поверхность в зазоре анодно поляризуется в результате этого понижается рН электролита. Представляло интерес выяснить в нашем случае влияние каждого из этих факторов (анодной поляризации и понижения рН).

1. Расчеты по потере металла в зазорах на опытных образцах в море, а также непосредственное измерение силы тока гальванических пар зазор — окружающая поверхность показали, что анодная плотность тока достигает примерно  $0,2 \text{ ма/см}^2$ . В этих пределах было исследовано влияние

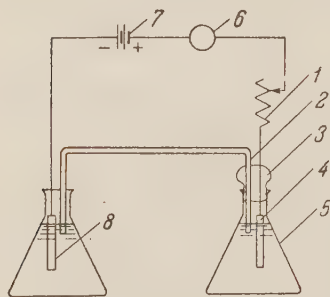


Рис. 1. Установка для исследования влияния анодной поляризации на развитие бактерий. 1 — магазин сопротивлений, 2 — электролитический ключ, 3 — стерильная ватная пробка, 4 — аноднополяризуемый опытный образец, 5 — стерильная колба, 6 — миллиамперметр, 7 — аккумулятор, 8 — вспомогательный образец, служащий катодом

анодной поляризации на развитие бактерий. Схема постановки опыта приведена на рис. 1. В одну из колб в стерильных условиях вводилась исследуемая культура бактерий и укреплялся образец стали 1X13 (анод). В другую колбу вставлялся вспомогательный образец (катод). Колбы сообщались друг с другом с помощью электролитического ключа. Затем на опытный образец накладывалась необходимая плотность тока. Продолжительность каждого опыта была 24 час.

Влияние анодной поляризации на развитие различных бактерий примерно одинаково. С увеличением плотности тока количество их непрерывно снижается. Как видно из приводимых кривых (рис. 2 а), особенно резко это снижение наблюдается в интервале от 0 до  $0,04 \text{ ма/см}^2$ . При плотности тока  $0,12\text{—}0,13 \text{ ма/см}^2$  количество бактерий невелико.

Это снижение количества бактерий можно объяснить электрохимическими явлениями, имеющими место при анодной поляризации. Среда вблизи анодно поляризуемой поверхности подкисляется вследствие гидролиза продуктов коррозии (6), что способствует, как отмечает Рудаков (4), приобретению положительного заряда поверхностью микробной клетки. Анодно поляризуемая поверхность заряжается положительно, и, естественно, одноименно заряженные частицы, в том числе бактерии, отталкиваются от анодной поверхности.

2. В морской воде продуктами коррозии на аноде, в застойной зоне, являются в основном концентрированные растворы хлористых солей металлов, входящих в состав нержавеющей стали (Fe, Cr, Ni и др.) (6). Гидролиз солей этих металлов дает кислую реакцию. Вследствие этого в зазорах может иметь место значительное снижение величины pH. На нержавеющей стали авторам приходилось наблюдать снижение pH до 2,3 (5), в то время как pH поверхностных вод Черного моря составляет  $8,3\text{—}8,45$  (1). Однако в литературе имеются указания на еще большие снижения величины pH (6). В соответствии с этим

влияние pH на развитие бактерий исследовалось нами в пределах от 8,0 до 1,0. Измерение величины pH производилось потенциометрическим способом в начале и в конце опыта. Продолжительность опыта 48 час.

Исследования показали, что при уменьшении pH развитие бактерий

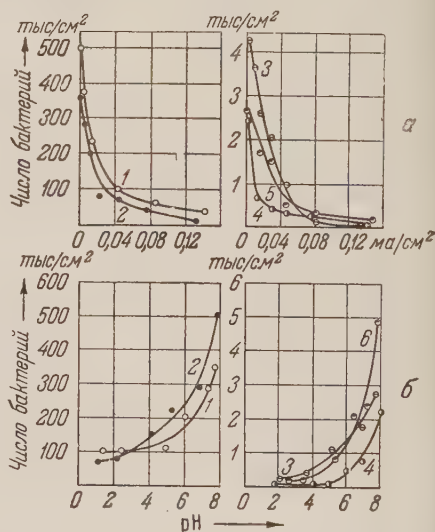
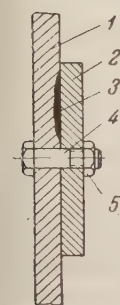


Рис. 2. Влияние анодной поляризации (а) и величины pH (б) на развитие бактерий. 1 — *Vibrio desulfuricans*, 2 — *Leptothrix crassa*, 3 — *Pseudomonas fluorescens*, 4 — сапрофитные бактерии, 5 — K-1, 6 — *Bac. mycoides*



нижается сначала резко (в интервале рН 8,0—4,0), а затем более медленно (рис. 2 б). Такая картина характерна для всех исследованных культур. Особенно сильно уменьшается количество сапрофитных бактерий.

Таким образом, при работе зазора в качестве анода гальванической пары протекают два взаимосвязанных явления: анодная поляризация и понижение рН, резко снижающие развитие бактерий. Следовательно, в этих условиях зазоре количество бактерий должно быть невелико. Это подтвердилось исследованиями зазоров на специальных опытных образцах, установленных в море на 8 мес. Конструкция зазора показана на рис. 3. К пластинам из стали 1Х18Н9Т прикреплялись текстолитовые шайбы. Исследовался зазор между текстолитовой и металлической поверхностями.



Пробы отбирались из зазоров, имевших значительное разрушение, а также вне зазора — с поверхности, окружающей зазор. Как видно из табл. 1, количество бактерий в зазорах незначительно по сравнению с окружающей поверхностью.

Рис. 3. Конструкция зазора при испытаниях в море. 1 — образец из нержавеющей стали 1Х18Н9Т, 2 — текстолитовая шайба, 3 — разрушение в зазоре, 4 — текстолитовый болт, 5 — текстолитовая гайка

Развитие бактерий в зазоре до возникновения пары зазор — окружающая поверхность. Опыты авторов показывают, что малое количество бактерий в зазоре, работающем в качестве анода (табл. 1), не может усилить гальваническую пару и, следовательно, не может существенно влиять на интенсивность разрушения в узком зазоре. Однако бактерии могут сильно влиять на самый процесс возникновения гальванической пары.

Механизм возникновения гальванических пар на нержавеющих сталях заключается в следующем. При нарушении пассивности на каком-нибудь участке поверхности нержавеющей стали электродный потенциал этого участка сдвигается на отрицательную сторону, и возникает гальваническая пара. При этом активный участок играет роль анода, а окружающая запассивированная поверхность — роль катода. Исследования, проведенные авторами, показывают, что некоторые культуры бактерий, имеющиеся в морской воде, при хорошем их развитии нарушают пассивное состояние нержавеющей стали. При этом наблюдается сдвиг электродного потенциала в отрицательную сторону на 150 мВ и более по сравнению с потенциалом нержавеющей стали в среде без бактерий. Таким образом, бактерии могут быть одной из причин возникновения гальванических пар зазор — окружающая поверхность. Поэтому представляет значительный интерес исследование развития бактерий в узких зазорах до возникновения гальванической пары.

Изучение влияния бактерий на процесс возникновения гальванической пары проводилось на стальных образцах, на которые одевались плотно прилегающие к ним резиновые кольца и исследовались зазоры между поверхностями металла и резины. Продолжительность опытов со сталью 1Х1324 часа, со сталью 1Х18Н9Т 48 час. Предварительными опытами установлено, что за такой срок редко возникала гальваническая пара. Из табл. 2 видно, что до возникновения гальванической пары количество бактерий в зазорах было во много раз выше, чем на окружающей поверхности.

Таблица 1

Влияние гальванической пары на развитие бактерий. Число сапрофитных бактерий на 1 см<sup>2</sup> поверхности стальной пластинки

№ сб.	В зазоре	Вне зазора
1	87	2550
2	27	2152
3	55	1342
4	42	2884
5	53	1905

Для двух различных марок нержавеющей стали получены аналогичные результаты.

Таблица 2

Развитие бактерий на поверхности стальной пластинки до возникновения гальванической пары (число бактерий на 1 см<sup>2</sup> поверхности стальной пластинки)

Культура бактерий	Сталь 1X13		Сталь 1X18Н9Т	
	в зазоре	вне зазора	в зазоре	вне зазора
<i>Vibrio desulfuricans</i>	626 000	97 000	1167000	105 000
<i>Leptothrix crassa</i>	547 000	72 000	564000	144 000
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	7245	955	7076	1458
<i>Bac. mycoides</i>	3270	592	3500	1195
K-1	8933	1284	10133	2504
Сапрофитные бактерии	6123	831	6683	1421

До момента возникновения гальванической пары в зазорах отсутствуют причины, препятствующие развитию бактерий: значение рН такое же, как и в окружающей среде, и нет анодной поляризации. Поэтому в это время бактерии успешно развиваются. А так как в узком зазоре перемещение электролита возможно только диффузионным путем, то бактерии не вымываются из этой застойной зоны. Вероятно, поэтому количество их в зазоре во много раз больше, чем на окружающей поверхности. Это не наблюдается на поверхности вне зазора, так как непрерывно действующие конвекционные токи, даже в спокойной воде, смывают значительное количество бактерий. Таким образом, до возникновения гальванической пары в узких зазорах имеет место интенсивное развитие бактерий. Хорошее развитие бактерий на поверхности пластинки нержавеющей стали нарушает ее пассивность и этим благоприятствует активации поверхности в зазоре и возникновению гальванической пары.

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
18 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. В. Кротов, Жизнь Черного моря, 1949. <sup>2</sup> Н. С. Никитина и И. Б. Улановский, Тр. Мурманск. биол. ст., 3, 190 (1957). <sup>3</sup> Л. И. Рубенич, Микроорганизмы как фактор коррозии бетонов и металлов, 1950. <sup>4</sup> К. И. Рудakov, Тр. Всесоюз. Инст. с. х. микроб., 8, 2, 123 (1936). <sup>5</sup> И. Б. Улановский, Ю. М. Коровин, Журн. приклад. химии, 31, № 9 (1958). <sup>6</sup> Г. Улановский, Коррозия металлов, 1, 1952. <sup>7</sup> Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, 1941.

МИКРОБИОЛОГИЯ

Е. П. ФЕОФИЛОВА

**О СИМБИОЗЕ МОЛОЧНОКИСЛЫХ БАКТЕРИЙ С ДРОЖЖАМИ  
В КЕФИРНЫХ ЗЕРНАХ**

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 16 XII 1958)

Ранее (<sup>2</sup>) было показано, что основными компонентами осетинских кефирных зерен следует считать два вида дрожжей — сбраживающих (*Saccharomyces fragilis*, *Torula sphaerica*) и не сбраживающих лактозу (*Sacch. unisporus*) и один вид гетероферментативных молочнокислых бактерий *Betabacter caucasicum* Orla Iensen.

Выделенные же различными авторами *Streptococcus lactis*, «пептонизирующие» бактерии, уксуснокислые, *Mycoderma*, *Oidium lactis*, розовые дрожжи следует рассматривать как случайную и необязательную микрофлору кефирных зерен.

В настоящей работе была поставлена задача выяснить, какие взаимоотношения складываются между кефирной бактерией (*Betab. caucasicum*) и двумя видами дрожжей при совместном культивировании. Мы считали, что изучение этих взаимоотношений позволит подойти к решению вопроса о том, чем обусловлен в кефирном грибке такой интересный и прочный симбиоз.

Первые опыты ставились с целью выяснить, какое влияние на развитие кефирной бактерии окажет совместное культивирование с дрожжами, сбраживающими лактозу (*Sacch. fragilis*) и не сбраживающими лактозу (*Sacch. unisporus*). Контролем служило развитие *Betab. caucasicum* в чистой культуре. Опыты ставились в динамике на среде Orla Iensen (<sup>3</sup>), содержащей лактозу, гидролизат казеина и дрожжевой автолизат. Через определенные часы содержимое пробирок тщательно перемешивалось, и стерильно брались пробы для учета развития микроорганизмов. Учет велся по методике Виноградского в модификации Шульгиной).

Результаты опыта представлены на рис. 1, из рассмотрения которого видно, что развитие *Betab. caucasicum* в чистой культуре (I) отстает от развития, наблюдаемого в совместной культуре с кефирными дрожжами. Особенно это заметно в смешанной культуре с обоими видами дрожжей (IV). Так, например, через 49 час. от начала брожения количество бактерий в чистой культуре составляет  $54,43 \cdot 10^6$ , а при культивировании с *Sacch. unisporus* и *Sacch. fragilis*  $116,39 \cdot 10^6$ , т. е. почти в два раза больше. В более поздние часы брожения (после 49 час.) развитие бактерий в смешанной культуре с дрожжами начинает отставать от развития *Betab. caucasicum* в чистой культуре. Объясняется это, например в случае совместного развития с *Sacch. fragilis*, отсутствием в среде сахара, который к этому времени (49 час.) оказывается весь потребленным — главным образом за счет дрожжей, сбраживающих лактозу.

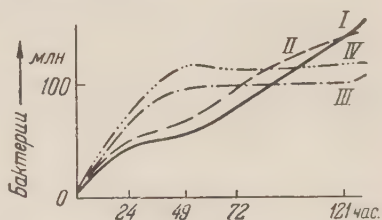


Рис. 1. Развитие кефирной бактерии *Betab. caucasicum* в чистой культуре (I) и в совместной культуре с дрожжами (II—IV: II — с *Sacch. fragilis*, III — с *Sacch. fragilis*, IV — с *Sacch. unisporus* и *Sacch. fragilis*)



Среда Orla Iensen содержит дрожжевой автолизат, необходимый для развития кефирной бактерии. Тем не менее, даже в присутствии дрожжевого автолизата живые кефирные дрожжи оказывают стимулирующее действие на развитие *Betab. caucasicum* (особенно это относится к дрожжам, сбраживающим лактозу). Приведенный выше опыт позволяет говорить о положительном влиянии дрожжей на развитие кефирной бактерии.

Однако естественной средой обитания *Betab. caucasicum* является молоко, где развитие кефирной бактерии происходит в отсутствие дрожжевого автолизата, но в сожительстве с живыми дрожжами. Поэтому мы считали необходимым выяснить, как в этом случае будет влиять на развитие *Betab. caucasicum* совместное культивирование с кефирными дрожжами.

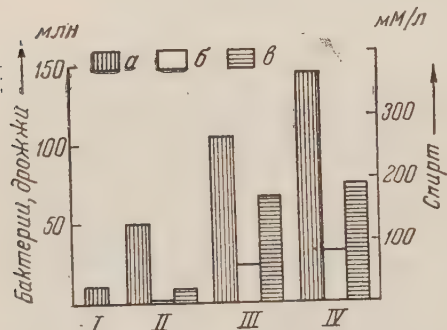
Оказалось, что при культивировании кефирной бактерии на молоке в чистых культурах (рис. 2, I) наблюдается медленное и слабое развитие

и молоко остается несвернутым к концу опыта, т. е. через 96 час.

Из рис. 2, III видно, что сбраживающие лактозу дрожжи оказывают стимулирующее действие на развитие *Betab. caucasicum*. Объясняется это, вероятно, тем, что сбраживающие лактозу дрожжи хорошо развиваются на молоке, при этом в среде быстро накапливаются продукты жизнедеятельности дрожжей, от которых зависит развитие *Betab. caucasicum*.

Значительно худшее развитие кефирной бактерии наблюдается в смешанных культурах с *Sacch. unisporus* (рис. 2, II). Связано это, очевидно, с тем, что даже в присутствии *Betab. caucasicum*, *Sacch. unisporus* значительно хуже развивается на молоке, чем сбраживающие лактозу дрожжи.

Рис. 2. Развитие кефирной бактерии *Betab. caucasicum* в чистой культуре (I) и в совместной культуре с дрожжами (II—IV): II — с *Sacch. unisporus*, III — с *Sacch. fragilis*, IV — с *Sacch. unisporus* и *Sacch. fragilis*. а — бактерии, б — дрожжи, в — спирт



кефира, вследствие чего *Betab. caucasicum* испытывает недостаток в продуктах обмена веществ дрожжей, необходимых для ее развития. Наилучшее развитие *Betab. caucasicum* наблюдается при одновременном присутствии *Sacch. fragilis* и *Sacch. unisporus* (рис. 2, IV).

Таким образом, приведенные выше результаты двух опытов указывают, что развитие *Betab. caucasicum* связано с жизнедеятельностью кефирных дрожжей и что сбраживающие лактозу дрожжи в значительно большей степени стимулируют развитие кефирной бактерии.

Сбраживающие лактозу дрожжи кефира (*Sacch. fragilis*, *Torula sphærica*) в чистых культурах хорошо развиваются на молоке (см., например, брожение *Sacch. fragilis* на молоке, представленное в табл. 1). Однако и эти дрожжи обнаруживают в своем развитии некоторую зависимость от *Betab. caucasicum*: так, например, *Sacch. fragilis* прекрасно использует молочную кислоту (до 42 ммол/л), образуемую кефирной бактерией, и значительно лучше развивается при более кислом pH среды (~5), которое в молоке также создается в результате деятельности кефирной бактерии.

Кефирные дрожжи, не сбраживающие лактозы, в чистых культурах на молоке развиваются очень слабо. Наблюдаемое незначительное развитие может происходить за счет белков молока и молочной кислоты, которой в несвернувшемся молоке содержится не более 3—4 ммол/л. Однако на микротомных срезах кефирных грибков *Sacch. unisporus* представлен в виде ясно выраженных, определенных групп, и остается неясным, за счет каких источников углерода происходит развитие этих дрожжей внутри кефирного зерна.

Принято считать, что дрожжи, не сбраживающие лактозу, развиваются в кисломолочных продуктах за счет галактозы, которая образуется в результате деятельности молочнокислых бактерий. Последние вызывают гидролиз лактозы молока на глюкозу и галактозу, но используют только глюкозу. Однако никаких прямых экспериментальных данных, подтверждающих это положение, в литературе нам найти не удалось. Поэтому мы считали необходимым выяснить, действительно ли присутствие *Betab. caucasicum* на средах с лактозой способствует улучшению развития *Sacch. unisporus*.

Для этого в опыте, поставленном на среде Orla Iensen в динамике, учитывалось развитие *Sacch. unisporus* в совместной культуре с кефирной бактерией (см. рис. 3, I) и в чистой культуре (I). Из рис. 3 видно, что в совместной культуре с *Betab. caucasicum* количество дрожжей увеличивается за 120 час. приблизительно в 8 раз, а в контроле (без бактерий) только в 4 раза. Следовательно, на средах с лактозой *Sacch. unisporus* развивается значительно лучше в присутствии *Betab. caucasicum*.

Для выяснения вопроса, может ли развитие *Sacch. unisporus* происходить за счет моносахаров, образующихся при гидролизе лактозы, мы считали необходимым проверить, нельзя ли обнаружить эти моносахара при развитии одной кефирной бактерии на средах с лактозой. Для качественного обнаружения моносахаров (глюкозы и галактозы) использовался бумажный тонатографический анилин-фталатный метод. Предварительно бражка и стерильная среда, служащая контролем, обрабатывались по методу Зайцевой (1). Полученные результаты представлены на рис. 4\* (см. вклейку к стр. 835).

Как видно из хроматограммы, стерильная контрольная среда и 24-часовая бражка содержат только один сахар — лактозу. В более поздние часы лактозы уменьшается (уменьшается ее количество в среде). Одно-

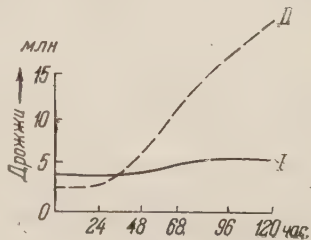


Рис. 3. Развитие *Sacch. unisporus* в чистой культуре (I) и в совместной культуре с *Betab. caucasicum*

Таблица 1

Брожение *Sacch. fragilis* на молоке

Повторность	pH конечн.	Потребление лактозы *	Образов. спирта*	Образов. CO <sub>2</sub> *	Число микроорганизмов в 1 мл среды
1	5,6	144,7	250,8	260,8	7,36·10 <sup>7</sup>
2	5,76	134,2	235,6	239,5	5,84·10 <sup>7</sup>

\* В миллимолях на литр.

новременно появляется новое пятно сахара. Учитывая  $R_f$  и окраску пятна (бурый), можно считать, что это либо глюкоза, либо галактоза. Более определенно сказать трудно, так как пятно занимает на хроматограмме неопределенное положение по отношению к пятнам чистых растворов глюкозы и галактозы. Следует отметить, что сравнение здесь с чистыми растворами вообще затруднительно, так как несмотря на предельную обработку бражки (очень сложной по составу), в ней, вероятно, остаются вещества, которые могут слегка изменить движение сахара на бумаге.

\* Несмотря на то, что лактозы вносилось в два раза больше, чем моносахаров, ее пятно на хроматограмме окрашено значительно слабее. Объясняется это тем, что при использованном методе дисахара проявляются хуже, чем моносахара.

Тем не менее, определенно можно сказать, что при развитии *Betab. caucasicum* на средах с лактозой, наряду с лактозой идентифицируется моносахарид — либо глюкоза, либо галактоза (оба эти сахара одинаково хорошо используются *Sacch. unisporus*). Следовательно, весьма вероятно, что при развитии в совместной культуре с *Betab. caucasicum* на средах с лактозой *Sacch. unisporus* может наряду с молочной кислотой, белками и т. д. использовать и моносахара.

Проведенные опыты позволяют отметить следующие взаимоотношения имеющиеся между микроорганизмами кефирного грибка:

1. Развитие *Betab. caucasicum* в чистых культурах на молоке протекает очень медленно и слабо, оно значительно стимулируется при совместном сожительстве с дрожжами (особенно дрожжами, сбраживающими лактозу). Предыдущие исследования показали, что дрожжи снабжают бактерию «фактором», который удалось выделить из дрожжевого автолизата и который необходим для развития *Betab. caucasicum* на молоке в чистых культурах.

2. Дрожжи, сбраживающие лактозу, хорошо развиваются в чистых культурах на молоке. Однако и они нуждаются в сожительстве с *Betab. caucasicum*, так как лучше развиваются при более кислых pH среды могут использовать продукты обмена веществ бактерии, например молочную кислоту.

3. *Sacch. unisporus*, в отличие от дрожжей, сбраживающих лактозу, проявляет значительно большую зависимость в своем развитии от кефирной бактерии. В совместных культурах с *Betab. caucasicum* эти дрожжи лучше развиваются на средах с лактозой, чем в чистых культурах. Можно думать, что усиление развития *Sacch. unisporus* в совместных культурах с *Betab. caucasicum* объясняется тем, что дрожжи используют продукты обмена веществ бактерии, в частности, например молочную кислоту и начальные продукты гидролиза лактозы (глюкозу или галактозу).

4. Указанной выше взаимной зависимостью между *Betab. caucasicum* и дрожжами, очевидно, и объясняется тот прочный симбиоз, который наблюдается в кефирном грибке.

Настоящая работа проводилась под руководством акад. В. Н. Шапошникова, которому автор выражает глубокую благодарность.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
10 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Н. Зайцева, Т. П. Афанасьева, Биохимия, 22, в. 6 (1957).  
<sup>2</sup> Е. П. Феофилова, Микробиология, 27 в. 2 (1958). <sup>3</sup> Orla Iensen, The Lactic acid Bacteria, Kobenhavn, 1943, т. 2.



Н. Н. РОТТ

## ДЕЙСТВИЕ КОЛХИЦИНА НА ОБЛУЧЕННЫХ ЗАРОДЫШЕЙ ВЬЮНА MISGURNUS FOSSILIS

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 27 XII 1958)

Действию колхицина на растительные и животные организмы посвящено огромное количество исследований (<sup>1</sup>). Совместное действие колхицина и облучения также изучено рядом авторов. Отмечается понижение числа хромосомных aberrаций, вызванных облучением, после предварительной обработки колхицином, что связано, по-видимому, с уменьшением подвижности хромосом, создающим благоприятные условия для реституции разрывов (<sup>2-4</sup>). Возможно, с этим связано понижение смертности мышей при их облучении после инъекции колхицина (<sup>5</sup>). Во всех этих опытах обработка колхицином производилась до облучения сравнительно небольшими дозами, вызывающими хромосомные aberrации. В отличие от этого в настоящих экспериментах зародыши обрабатывались колхицином после облучения большими дозами, вызывающими массовый пикноз ядер.

Предварительно изучено действие колхицина на необлученных зародышей вьюна. При действии колхицина в концентрациях от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  наблюдаются следующие виды повреждений в (порядке возрастания):

1. Развитие идет внешне нормально до вылупления, но личинки уродливы, с различными аномалиями головы, глаз и осевых органов.

2. Дробление идет нормально, за исключением некоторого отставания по сравнению с контролем, но затем развитие останавливается на стадии поздней бластулы (Х-6), которая в дальнейшем остается внешне нормальной до начала цитолиза.

3. После остановки на поздней бластуле происходит исчезновение клеточных границ, начиная с периферии бластодиска. В итоге на анимальном полюсе остается небольшое количество крупных, расплывчатых по поверхности желтка бластомеров, или же они полностью исчезают, и тогда зародыш выглядит как неоплодотворенная. Интересно отметить, что все эти изменения могут происходить уже после прекращения действия колхицина.

Подобное исчезновение клеточных границ под действием колхицина наблюдалось у зародышей лягушки (<sup>7</sup>). Исчезновение борозд начинается с анимального полюса, в результате дробление приобретает меробластический характер. Показано (<sup>8</sup>), что вслед за исчезновением клеточных границ происходит слияние ядер (опыты на сперматоцитах кузнечика).

Степень повреждающего действия колхицина прямо зависит от его концентрации и длительности действия и обратно — от возраста зародыша (<sup>9, 10</sup>). В настоящих экспериментах изучалось влияние концентрации колхицина и возраста зародыша на степень повреждающего действия колхицина. В качестве критерия чувствительности зародыша брались время гибели 50% и максимальная стадия развития. Чтобы избежать влияния температуры инкубации, в качестве показателя времени брался возраст контрольного зародыша при температуре  $21^{\circ}$ . Полученные данные приведены в табл. 1: в табл. 1 указана время гибели 50% зародышей (в часах) при этом

Время действия колхицина после оплодотворения	Концентрация колхицина $\times 10^{-4}$					
	1,5	3	4	6	8	10
1 час	— Вылуп.	15—16 „Неоплод.“	16—17 „Неоплод.“	18—20 „Неоплод.“	18—20 „Неоплод.“	18—20 „Неоплод.“
3 часа	— Вылуп.	18—20 20 час.	18—20 20 час.	18—20 Поздн. бласт.	18—20 Поздн. бласт.	18—20 Поздн. бласт.
5 час.	— Вылуп.	— Вылуп.	— Вылуп.	— Вылуп. уроды	18—20 20 час.	18—20 21 час.
7 час.	— Вылуп.	— Вылуп.	— Вылуп.	— Вылуп.	— Вылуп.	— Вылуп. уроды

прочерк показывает, что время гибели не установлено (наблюдения велись до вылупления); под чертой дана стадия максимального развития, причём иногда она выражена в часах.

Таким образом, поражающее действие колхицина уменьшается с понижением его концентрации и с возрастом зародыша. Падение чувстви-

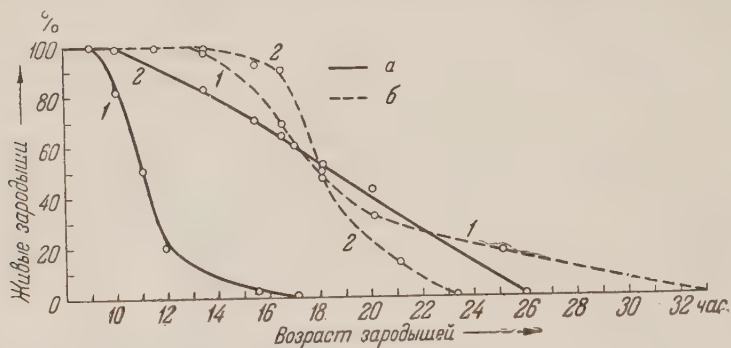


Рис. 1. Процент живых зародышей в различные сроки после облучения (а) дозами 1 500 (1) и 10 000 (2) и после совместного действия колхицина ( $3 \cdot 10^{-4}$ ) и облучения (б). Время облучения 0,5 час. после оплодотворения, время действия колхицина 5 час. после оплодотворения

ности зародыша к колхицину с возрастом не зависит от изменения проницаемости хориона, так как после его удаления трипсином действие колхицина практически не меняется. Быстрота проникновения колхицина через хорион у зародышей рыб отмечалась в литературе <sup>(9)</sup>.

В основных опытах по действию колхицина на облученных зародышах зародыши облучались дозой 10 000 г (2 000 г/мин, 185 кв, 15 ма, без фильтра). Кроме того, в опытах по изучению влияния дозы облучения применялись 20 000 и 50 000 г (при тех же условиях) и 1 500 г (38 г/мин, 185 кв, 15 ма, 0,5 Си + 0,5 Al). Колхицин применялся в концентрации от 1,5 до  $10 \cdot 10^{-4}$  длительность действия 2 часа.

Показано <sup>(6)</sup>, что при облучении зародыша вьюна дозой 10 000 г до 6 час. развитие останавливается на 9 час. (стадия поздней бластулы). Однако гибель зародыша наступает не сразу после остановки развития: при облуче-

нии до 4 час. гибель 50% происходит к 11–13 час., а при облучении в более поздние сроки — к 20–21 час. При обработке колхицином зародышей, облученных до 6 час., развитие их по-прежнему останавливается на 9 час., но продолжительность жизни зародышей, облученных до 4 час., значительно увеличивается: гибель 50% происходит к 18–21 часу, причем она начинается и заканчивается позднее, чем у не обработанных колхицином зародышей (рис. 1). С целью выяснения механизма этого своеобразного защитного эффекта колхицина было исследовано влияние на него следующих факторов: 1) стадии облучения, 2) времени обработки колхицином

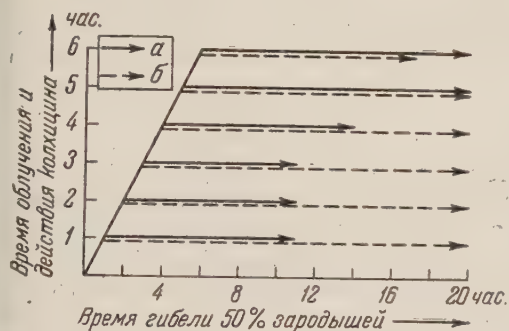


Рис. 2. Время гибели 50% зародышей после облучения в разные сроки (а) и после действия колхицина сразу после облучения (б)

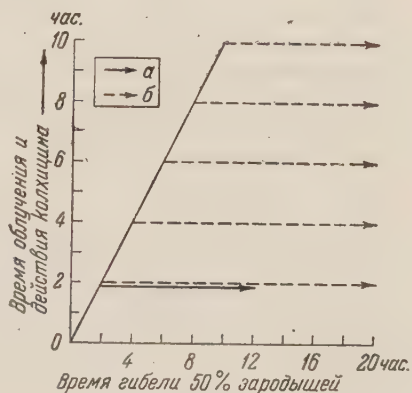


Рис. 3. Время гибели 50% зародышей после облучения в разные сроки (а) и после действия колхицина в разные сроки после облучения (б)

после облучения, 3) концентрации колхицина и 4) дозы радиации, — а также изучены цитологические картины у облученных обработанных и не обработанных колхицином зародышей.

1. Стадия облучения до 6 час. не влияет на эффект колхицина (рис. 2). Независимо от времени облучения, после обработки колхицином гибель 50% происходит к 20 час. Таким образом, при облучении в течение первых 4 час. развития обработанные колхицином зародыши живут значительно дольше необработанных. При облучении на 5 часу продолжительность жизни тех и других одинакова, а при облучении на 6 часу обработка колхицином уменьшает ее.

2. Время обработки колхицином после облучения также не влияет на продолжительность жизни облученных зародышей: как при облучении в колхицине, так и при обработке им в любое время после облучения, вплоть до начала гибели зародышей, эффект одинаков (рис. 3).

3. Концентрация колхицина, слишком высокая для данной стадии развития, может вызвать более раннюю гибель облученных зародышей вследствие его повреждающего действия (см. табл. 1). Защитное действие низких концентраций ( $1,5-2 \cdot 10^{-4}$ ) выражено несколько слабее. За этими исключениями концентрация колхицина не влияет на его защитный эффект.

4. В пределах доз, вызывающих массовый пикноз ядер и остановку развития на 9 час. (10 000, 20 000, 50 000 г), кривые выживаемости облученных зародышей после обработки колхицином практически одинаковы (см. рис. 1). Однако при облучении зародышей дозой, не вызывающей остановки развития (1 500 г), с последующей обработкой колхицином кривая выживаемости иная: вначале гибель идет медленнее, а заканчивается быстрее, чем после предварительного облучения большими дозами. Никакого защитного действия колхицин в данном случае не оказывает, после обработки им гибель заканчивается раньше, хотя начинается позднее. И в этом случае время гибели 50% зародышей то же, как при высоких дозах облучения.



Цитологические наблюдения показывают отсутствие какого-либо защитного действия колхицина на ядерный аппарат облученных зародышей. Через 7 час. после облучения наблюдаются одинаковые типы ядерных аномалий в обоих случаях: «хвостатые» ядра, гигантские ядра, слипание хромосом, анафазные и телофазные мосты. После действия колхицина полностью отсутствуют нормальные митозы, встречающиеся в небольшом количестве (около 3%) после одного облучения, и количество нормальных интерфаз уменьшается ( $42,3 \pm 6,5\%$  против  $64,2 \pm 3,3\%$ ;  $0,05 > P > 0,01$ ).

Таким образом, очевидно, что защитное действие колхицина не связано с ядром. Можно было бы предположить, что колхицин оказывает своеобразное консервирующее действие путем изменения поверхностных свойств зародыша. Однако против признания только поверхностного действия колхицина говорит факт отсутствия некротических изменений в цитологической картине облученных и обработанных колхицином зародышей на поздних стадиях, после начала гибели облученных зародышей. Можно наблюдать нормальные интерфазные ядра и многочисленные, рассыпанные по цитоплазме хромосомы.

Для трактовки механизма действия колхицина на облученных зародышей нам представляется важным тот факт, что после обработки им зародыши, облученные до 5 час., живут столько же времени, сколько зародыши, облученные на более поздних стадиях, независимо от времени действия колхицина, его концентрации и дозы радиации. Можно предположить, что колхицин препятствует развитию изменений, вызывающих гибель зародышей на 10 — 13 час. при раннем облучении, но не препятствует развитию изменений, вызывающих гибель на 18—21 час.

Описанные опыты позволяют сделать заключение о возможности увеличить продолжительность жизни зародышей, не изменяя их способности к развитию, и показывают, таким образом, известную независимость факторов развития и жизнеспособности у зародышей.

Институт биологической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
28 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> O. J. Eigsti, P. Dustin, Iowa State Coll. J. Sci. (1955). <sup>2</sup> R. T. Brumfield, Proc. Nat. Acad. Sci., **29**, 190 (1943). <sup>3</sup> H. Gaul, Zs. Pflanzenzücht., **38**, № 4, 397 (1957). <sup>4</sup> C. P. Swanson, J. Gen. Physiol., **26**, 245 (1943). <sup>5</sup> W. W. Smith, Science, **127**, № 3294, 340 (1958). <sup>6</sup> A. A. Нейфах, Н. Н. Ротт, ДАН, **119**, № 2, 261 (1958). <sup>7</sup> D. M. Kerpel, A. B. Dawson, Biol. Bull., **76**, 153 (1939). <sup>8</sup> И. И. Соколов, Арх. анат., гистол. и эмбриол., **32**, № 4, 54 (1955). <sup>9</sup> A. J. Waterman, Biol. Bull., **78**, № 1, 29 (1940). <sup>10</sup> H. W. Beams, T. C. Evans, Biol. Bull., **79**, № 1, 188 (1940).

Ф. Б. ШАПИРО

**ПЛОДОВИТОСТЬ САМОК МЫШЕЙ, ПОДВЕРГНУТЫХ  
ГАММА-ОБЛУЧЕНИЮ В ПЕРИОД ЭМБРИОНАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ,  
И ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ ИХ ПОТОМСТВА**

(Представлено академиком К. М. Быковым 30 XII 1958)

Несмотря на то, что стерилизующему действию ионизирующих излучений посвящено значительное число исследований, вопрос о плодовитости животных, облученных в период эмбриогенеза, еще совсем не разработан. Это же время несомненный интерес представляет как установление самого характера влияния на плодовитость животных облучения их во время зародышевого развития, так и изучение еще более отдаленных последствий этого облучения, а именно изучение жизнеспособности и развития полученного от них потомства.

Настоящее исследование и было предпринято с этой двоякой целью: 1) изучить плодовитость самок мышей, подвергнутых воздействию радиации в период эмбрионального развития, и 2) проверить жизнеспособность их потомства.

Объектом исследования служили белые мыши, взятые из популяции, разводившейся в лаборатории в течение 9 лет. Однократное тотальное  $\gamma$ -облучение самок мышей производилось на 10, 12 и 14 сутки беременности, т. е. в те сроки, когда у плода происходит интенсивная дифференцировка тканей (12).

Облучение производилось при помощи аппарата ГУТ-400 (Со<sup>60</sup>) в дозе 30 г, при мощности дозы 30 г/мин. После облучения животные рассаживались индивидуально, и все дальнейшие исследования проводились на их дочерях, т. е. на самках, облученных в период эмбрионального развития на стадии закладки и формирования яичника.

Для суждения о влиянии  $\gamma$ -облучения на плодовитость и развитие потомства от самок были получены два помета. Предварительно в течение длительного времени проводились наблюдения за эстральным циклом, и к самцам подсаживались только циклирующие самки. (Материалы, касающиеся влияния  $\gamma$ -облучения эмбрионов на половой цикл, послужили предметом специального сообщения). Первый раз циклирующие самки подсаживались к самцам в возрасте 4,5—5 мес., второй раз — после отъема от них 12-дневных мышат 1-го помета. Каждая самка сажалась в стадии эструса в 10-литровую стеклянную банку с двумя самцами. Все случаи беременности и родов регистрировались. Вел учет численности приносимых пометов и наблюдения за развитием мышат до 42-дневного возраста.

Все полученные экспериментальные материалы представлены в табл. 1. Анализ этих материалов рациональнее производить отдельно по 1-му и 2-му пометам.

В результате исследования 1-го помета (см. табл. 1 и рис. 1) было установлено следующее:

1. Если в контрольной группе плодовитыми, т. е. давшими потомство, оказалось 100% самок, то суммарно по группе облученных самок пло-

## Плодовитость самок, облученных на разные сутки эмбрионального развития

	Время облучения (сутки развития)	Число самок, подсаж. к самцам	Число родивших самок		Число потомков	Средн. числен. помета	Число мертворожд.		Число погибш. за 6 нед. пост. эмбрион. жизни	
			абс.	%			абс.	%	абс.	%
1-й помет	Контроль	36	36	100	232	6,4	—	—	24	10,3
	10-е	23	18	78,3	92	5,1	18	20,2	27	30,3
	12-е	37	28	75,7	162	5,8	9	5,5	65	40,1
	14-е	24	14	58,3	82	5,8	9	11,0	44	53,6
2-й помет	Контроль	35	35	100	254	7,3	—	—	21	8,3
	10-е	14	11	78,6	81	7,4	5	6,2	48	59,3
	12-е	21	13	61,9	75	5,8	16	21,3	13	17,3
	14-е	13	7	53,8	41	5,8	6	14,6	26	63,4

виты были только 71,4%, остальные 28,6% самок потомства вообще не дали. Никаких существенных отличий в плодовитости самок, облученных на 10, 12 и 14 сутки, обнаружить не удастся. Насколько закономерен пониженный процент плодovитых самок в группе облученных на 14 сутки эмбрионального развития по сравнению с животными, облученными в другие сроки, сказать трудно. Очень возможно, что это снижение объясняется случайными причинами.

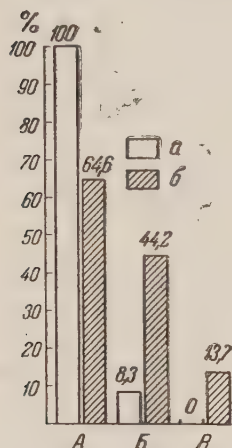


Рис. 1. Анализ 1-го помета. А — плодovитые самки, Б — постнатальная гибель потомства, В — мертворожденные. а — контроль, б — опыт

II. Давление потомство облученные самки оказались менее плодovитыми, чем контрольные, о чем свидетельствует статистически достоверное различие в средней численности помета в этих двух группах (в контроле средняя численность помета для 65 пометов 6,62, в опытной группе для 60 пометов 5,45;  $M_{diff} \pm m_{diff} = 1,17 \pm 0,33$ ). (Данные относительно средней численности пометов мы даем суммарно по всей опытной группе, так как фактически никаких отличий в этом отношении между самками, облученными в разные сроки эмбрионального развития, обнаружено не было.) Минимальная численность помета наблюдается у самок, облученных на 10 сутки, однако разница между численностью их пометов и численностью пометов самок, облученных на 12 и 14 сутки статистически недостоверна ( $M_{diff} \pm m_{diff} = 0,62 \pm 0,49$ ).

III. В пометах облученных самок наблюдается высокая постнатальная гибель и наличие большого количества мертворожденных. В среднем за 6 недель

постнатальной жизни гибнет 40,5% мышат, рожденных облученными матерями, при гибели 10,3% в контроле, и имеется 10,7% мертворожденных при отсутствии их в контроле.

IV. Мышата, рожденные облученными матерями, имеют при рождении меньший вес, чем контрольные, и на протяжении 6-недельного периода наблюдений отстают в весе от последних (рис. 2).

Аналогичное отличие от контрольных самок наблюдается у облученных и по 2-му помету (см. табл. 1 и рис. 3). 2-й помет в опытной группе дали 64,6% самок, в контрольной 100%. Если учесть, что 28,6% облученных самок не дали ни одного помета, а 35,4% из давших 1-й помет не дали 2-го помета, то суммарно процент полностью стерильных и частично стерильных (давших 1 помет) значительно возрастает.

Средняя численность 2-го помета по группе облученных самок 6,35, по контрольной группе 7,25. Разница в данном случае не имеет статистической



достоверности, очевидно, вследствие недостаточно большого количества пометов (43 помета в контрольной группе и 31 помет в опытной) при значительной вариации числа мышат в помете. Интересно отметить, что по численности 2-го помета от контрольных не отличаются самки, облученные на 10 суток эмбрионального развития. Не проводя специальных исследований, трудно сказать, закономерный или случайный характер носит это явление.

Мертворождение и постнатальная гибель во 2-м помете имеют место примерно в тех же размерах, что и в 1-м. Так, мертворождение в опытной группе наблюдается в 13,7% случаев и отсутствует в контроле, а за 6 недель постнатальной жизни гибнет 44,2% опытных мышат и 8,3% контрольных.

Точно так же, как и в 1-м помете, мышата, рожденные облученными матерями, имеют при рождении меньший вес, чем контрольные, и отстают от них по весу на протяжении всего периода наблюдений (рис. 2).

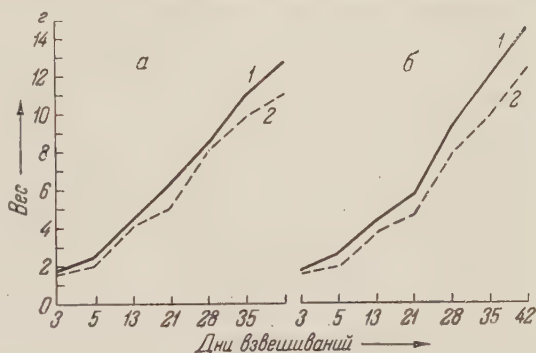


Рис. 2. Изменение веса у мышат, рожденных облученными и контрольными матерями, с возрастом. а — 1-й помет, б — 2-й помет; 1 — контроль, 2 — опыт

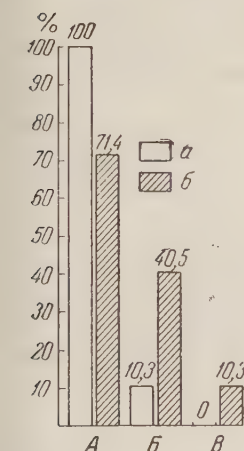


Рис. 3. Анализ 2-го помета. Обозначения те же, что на рис. 1

Уменьшение средней численности помета у облученных самок можно трактовать или как следствие эмбриональной гибели их потомства, или как результат образования в их организме меньшего, чем в норме количества яйцеклеток. Для ответа на вопрос о том, уменьшается ли у облученных самок продукция яйцеклеток, была проведена следующая серия экспериментов: на 10—11 сутки беременности было вскрыто 10 контрольных самок и 10 самок, облученных на стадии формирования яичника, и был произведен подсчет числа желтых тел и имплантировавшихся зародышей. Результаты подсчета показали, что в контрольной группе на самку приходится 6,7 эмбрионов и 8,3 желтых тел, а в опытной 5,2 эмбриона и 8,2 желтых тела. Эти цифры свидетельствуют о том, что у облученных самок процесс овуляции с количественной стороны происходит нормально, но или имплантируется значительно меньшее число оплодотворенных яйцеклеток, или часть яйцеклеток вообще не оплодотворяется.

Заканчивая изложение фактического материала, следует еще раз подчеркнуть, что пониженная плодовитость была нами обнаружена у циклирующих самок, т. е. у самок, у которых γ-облучение на стадии формирования яичника не повлияло значительно на ход эстрального цикла. Это заставляет сделать вывод о том, что плодовитость, в точном смысле слова, более радиочувствительна, чем половая циклика. Последнее находится в соответствии с ранее опубликованными данными (2).

В заключение интересно сопоставить полученные нами данные с данными, характеризующими плодовитость самок, подвергнутых воздействию радиации во взрослом состоянии. Такое сопоставление может дать некоторое представление о радиочувствительности «взрослого» и «эмбрионального» яичников. Провести это сравнение можно двояким образом: 1) можно сравнить действие одинаковых доз на яичники эмбрионов и взрослых самок и на этом основании сделать вывод о их радиочувствительности; 2) можно су-

диль о радиочувствительности яичника на основании того, при каких дозах имеет место сходное количественно выражение какой-либо определенной реакции на облучение. Мы предпочитаем вести сравнение вторым путем, избрав в качестве теста уменьшение численности пометов после облучения.

Известно <sup>(3)</sup>, что облучение взрослых самок приводит к необратимой стерильности, которая сменяет следующий непосредственно за облучением период пониженной плодовитости. В работе Снелла и Амса <sup>(4)</sup> указывается, что после рентгеновского облучения самок мышей в дозе 240—280 г полная стерильность наступает через 3—4 недели, в течение которых облученные самки дают пометы пониженной численности (в среднем 5,1 мышат в помете вместо 7,1 в контроле). Отмеченное цитируемыми авторами уменьшение численности помета достаточно близко совпадает с наблюдавшимся нами в результате  $\gamma$ -облучения эмбрионов в дозе 50 г (6,6 мышат у контрольных и 5,4 у облученных самок). На основании этих данных можно прийти к заключению, что по тесту снижения плодовитости большую радиочувствительность обнаруживают дифференцирующиеся гонады. Однако необходимо отметить, что после воздействия  $\gamma$ -лучами в дозе 50 г на эмбрионов самок мы не наблюдали наступления стопроцентной, полной стерильности; часть самок, как указывалось выше, оставались плодовитыми. Очень возможно, что для полного поражения генеративных элементов эмбрионального яичника нужна большая доза радиации, но какова она и насколько отличается от доз, вызывающих стерильность взрослых самок, без специально поставленных экспериментов сказать невозможно.

Подводя итоги, можно сказать, что полученные в работе данные свидетельствуют о том, что воздействие радиацией в дозе 50 г на эмбрионов самок на стадии формирования у них яичников оказывает значительное стерилизующее действие и понижает жизнеспособность их потомства. В основе явлений, вероятно, лежит повреждение половых клеток эмбрионов, вызванное  $\gamma$ -облучением.

Поступило  
25 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. W. R. Brambell, Proc. Roy. Soc., **101**, 391 (1927). <sup>2</sup> Н. И. Н у ж д и н, Н. И. Ш а п и р о, О. Н. П е т р о в а, О. Н. К и т а е в а, Сборн. работ по радиобиологии, 1955, стр. 113. <sup>3</sup> W. L. Russell, в кн. Radiation Biology, ch. XII, 1954. <sup>4</sup> G. D. Snell, F. B. Ames, Am. J. Roent. a. Rad. Therapy, **41**, 248 (1939).

Д. М. МИХЛИН и А. А. МУТУСКИН

## НЕМИТОХОНДРИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ДИФОСФОПИРИДИННУКЛЕОТИДА В КОРНЕ РАСТЕНИЯ

(Представлено академиком А. И. Опариным 31 XII 1958)

В нормальных митохондриях окисление восстановленных пиридиннуклеотидов (ДПНН и ТПНН) происходит преимущественно через флавопротеин, цитохром С и цитохромоксидазу. Это самый эффективный внутриклеточный механизм окисления названных нуклеотидов <sup>(1)</sup> и через них — продуктов разложения углеводов, жиров и белков в живом организме. В немитохондриальных частях цитоплазмы это окисление осуществляется посредством других катализаторов. Так, в изолированных методом скоростного центрифугирования микросомах из органов животных найден был цитохром  $b_5$  <sup>(2)</sup>, переносящий электроны от названных пиридиннуклеотидов непосредственно на кислород и являющийся, следовательно, самоокисляющимся гемпротеиновым катализатором <sup>(3)</sup>. В микросомах растительных <sup>(4)</sup> такую роль выполняет цитохром  $b_3$  наряду с другими окислительными системами, не связанными ни с цитохромом С, ни с цитохромоксидазой. Характерным для названных цитохромов является их очень малая чувствительность, вследствие структурных особенностей, к цианиду и другим ингибиторам гемпротеиновых ферментов.

Кроме названных цитохромов, в немитохондриальных фракциях цитоплазмы растительной клетки функционируют другие окислительно-восстановительные системы, способные переносить электроны с ДПНН непосредственно на молекулярный или перекисный кислород и очень чувствительные к ядам, связывающим тяжелые металлы. Так, в пшеничных проростках была найдена ферментная система, окисляющая ТПНН и в меньшей степени ДПНН без участия цитохрома С <sup>(5)</sup>. Было доказано, что одним из компонентов этой системы является пероксидаза. Было высказано предположение <sup>(5)</sup>, что у некоторых бактерий эта пероксидаза в качестве простетической группы содержит гемин, но флавинадениндинуклеотид.

Нами предпринято было изучение суммарной активности всех этих каталитических систем в различных тканях корня ячменя, различающихся между собой как анатомически, так и по преобладающим физиологическим функциям — в меристематозной части, где преобладает функция деления клеток, и в зоне разрастания с ее разнообразными синтетическими функциями, которые отсутствуют в менее дифференцированной меристематозной клетке. Раньше было показано, что в соответствии с различиями в анатомическом строении и физиологических функциях в разных тканях одного и того же органа наблюдается различная активность гемпротеиновых ферментов, она меньше в расчете на белок в меристематозной ткани, чем в более зрелых и дифференцированных участках корня. Раньше был также найден соответственный градиент содержания протогематина, этого вероятного предшественника всех других железопорфириновых соединений в живых организмах, а также магний-порфириновых соединений в зеленой клетке <sup>(7)</sup>.



В настоящей работе изучалась сравнительная активность смеси цитоплазматических фракций (микросом, растворимой фракции), полученных по общепринятому методу (<sup>4</sup>). Как известно, при этом методе удается сохранить в неразрушенном виде основную массу митохондрий, которые и отделяются затем центрифугированием. Центрифугат содержит лишь небольшую часть обломков митохондрий, с которыми связана цитохромоксидазная активность. Эта активность определялась нами спектрофотометрически путем окисления восстановленного цитохрома С. На окисление восстановленного пиридиннуклеотида в центрифугате остаточная слабая цитохромоксидазная активность оказывала незначительное влияние. Больше того, прибавление ДПНН к суспензии из митохондрий не вызывало заметного окисления этого прибавленного коэнзима — в полном соответствии со свойствами митохондрий животного происхождения (<sup>8</sup>). Таким образом, в центрифугате из корней ячменя окисление восстановленного дифосфопиридиннуклеотида идет почти исключительно за счет немитохондриальных фракций цитоплазмы (микросом и растворимой фракции). Об интенсивности этого окисления можно судить по следующим данным, являющимся средними из данных ряда опытов, близких между собой (об окислении судили по изменению оптической плотности;  $E_{340}$  в начале опыта = 0,346; смесь состояла из 2,5 мл раствора ДПНН + 0,1 мл фосфатного буфера pH 7,4 + 0,2 мл центрифугата):

Время, мин.	1	2	3	4	5
$E_{340}$	0,187	0,114	0,065	0,039	0,020

О химической природе катализаторов, окисляющих ДПНН вне растительных митохондрий. Предполагалось (<sup>9</sup>), что в немитохондриальном окислении восстановленных пиридиннуклеотидных коэнзимов участвуют по крайней мере два фермента: 1) флавопротеиновая оксидаза, переносящая непосредственно водород коэнзима на кислород, и 2) какая-то пероксидаза, дополняющая окисление за счет перекиси водорода, образующейся при действии флавопротеина.

Данные, полученные при применении нами некоторых активаторов и ингибиторов, могут при их сопоставлении между собой служить доказательством в пользу описанной схемы. Действие ингибиторов может быть иллюстрировано следующими величинами торможения окисления ДПНН (в процентах):

KCN, ( $10^{-3}$ М)	89,1	Версен ( $10^{-3}$ М)	90
Диэтилдитиокарбамат (М/5000)	88,4	$\text{NaN}_3$ ( $10^{-3}$ М)	0
		Каталаза	60

Вместе с тем, прибавление перекиси водорода ( $3 \cdot 10^{-4}$  М) ускоряет окисление во много раз. Так же сильно активируют ионы  $\text{Mn}^{++}$ . Среди названных ингибиторов преобладают такие, которые связывают тяжелые металлы. Действие этих соединений может объясняться ингибированием функции пероксидазы путем связывания гемеинового железа. Что касается диэтилдитиокарбамата, то его действие свидетельствует о роли меди в качестве компонента окислительной системы, по аналогии с металлофлавопротеиновыми ДПНН-оксидазами животного происхождения (<sup>10</sup>). Об участии в катализе флавопротеиновой оксидазы, генерирующей перекись водорода, можно судить по торможению окисления ДПНН каталазой, разрушающей перекись, и по активированию этого окисления прибавлением перекиси. Это относится за счет пероксидазного компонента системы.

Особое место среди ингибиторов занимает аскорбиновая кислота. Она сильно тормозит окисление восстановленного дипиридиннуклеотида препаратами из корней ячменя, в отличие от других ферментных систем (<sup>11</sup>). Если активирующее действие ее трудно объяснить, то торможение в случае растительной ДПНН-оксидазы можно объяснить конкурентным действием: она здесь окисляется пероксидазной системой преимущественно перед ДПНН.

Изложенные факты могут служить в пользу правильности предположения о двухкомпонентности системы ДПНН-оксидазы в корнях ячменя (флавопротеиновая оксидаза + пероксидаза). Однако недавно полученные данные<sup>(12)</sup> об оксидазной функции давно известной растительной пероксидазы вводят на мысль об окислении восстановленных коэнзимов вне митохондриальной растительной клетки посредством одной только пероксидазы, способной энергировать перекись водорода за счет оксидазного окисления каких-то определенных в отдельных растениях и еще не изученных природных дифенолов. Если такие субстраты будут найдены в различных растениях, в том числе и в изучавшейся нами цитоплазме корней злаковых, то это послужит дополнительным подтверждением высказанной одним из нас мысли<sup>(13)</sup> о роли перекисных окислительных систем в природе, в особенности у растений. В наших опытах гидрохинон + пирокатехин ( $0,4 \cdot 10^{-3} M$  и  $1 \cdot 10^{-3} M$ , соответственно) не только не активировали окисление ДПНН, но сильно тормозили (50%).

Сравнительная активность ДПНН-оксидазы различных частей корня. Хотя собственно меристематозная часть корня тянется лишь на 2—3 мм от конца корня, по техническим причинам пришлось все же брать отрезки в 10 мм, которые сравнивались с вышеуказанными отрезками в 4—5 см. Это неизбежно должно было вести к некоторому сглаживанию различия в окислении ДПНН меристематозной зрелой частью корня. Тем не менее даже в этих условиях это различие выражается 25—30% по средним данным из ряда определений. Так, в верхней части корня интенсивность окисления ДПНН составляла 0,4  $\gamma$  ДПНН на 1  $\gamma$  белка. В нижней отрезке (1 см) — только 0,31  $\gamma$ . Можно думать, что при строгом изолировании меристематозной ткани (2 мм) разница эта была бы значительно выше. Во всяком случае, немитохондриальное окисление восстановленного коэнзима и через него окисление различных метаболитов в меристематозной ткани значительно ниже в расчете на белок, чем в дифференцированной зрелой ткани.

Институт биохимии  
им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
29 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. G. Langdon, J. Biol. Chem., **226**, № 2, 615 (1957). <sup>2</sup> C. F. Strittmatter, E. G. Ball, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **38**, 55 (1952). <sup>3</sup> M. Klingenberg, Arch. Biochem., **75**, 376 (1958). <sup>4</sup> E. M. Martin, R. K. Morton, Biochem. J., **55**, № 2, 404 (1957). <sup>5</sup> M. I. Dolin, J. Biol. Chem., **225**, № 1, 557 (1957). Д. М. Михлин, А. А. Мутускин, Биохимия, **21**, в. 1, 137 (1956). Д. М. Михлин, А. А. Мутускин, ДАН, **118**, № 4, 778 (1958). <sup>8</sup> A. L. Lehninger, J. Biol. Chem., **190**, 345 (1951). <sup>9</sup> E. E. Conn et al., J. Biol. Chem., **194**, 93 (1952). <sup>10</sup> H. R. Mahler, in D. E. Green «Currents in Biochem. Res.», 1956. H. Kersten, Biophys. et Biochem. Acta, **24**, № 1, 222 (1957). <sup>12</sup> T. Akazawa, E. Conn, J. Biol. Chem., **232**, № 1, 403 (1958). <sup>13</sup> Д. М. Михлин, Биохимическое окисление, М., 1956.

Е. Л. РОЗЕНФЕЛЬД, А. А. ПОЗНАНСКАЯ и Н. К. РУДАКОВА

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ЗИМОЗАНА

(Представлено академиком А. И. Опариным 8 XII 1958)

В связи с той ролью, которую играют в естественном иммунитете открытый в 1954 г. Пиллемером новый сывороточный белок пропердин <sup>(1)</sup>, а также процесс комплексообразования пропердина с полисахаридом зимозаном <sup>(2)</sup>, последний стал предметом многочисленных исследований.

В настоящее время имеется большая литература, посвященная взаимодействию пропердина с зимозаном *in vitro* и *in vivo*, кинетике этого процесса, влиянию введения зимозана на содержание в крови животных пропердина, а также вопросу об антигенных и других свойствах зимозана. Однако состав и химическое строение зимозана почти не изучены.

Пиллемер с сотрудниками указывают, что зимозан представляет собой вещество клеточных оболочек дрожжей, нерастворимое в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях и состоящее главным образом из углеводов. В зимозане обнаруживается также азот и сравнительно небольшие количества фосфора и магния. Пиллемер полагает, что углевод зимозана является полимером глюкозы <sup>(2)</sup>.

Лауберг и Рикетс указывают, что зимозан не содержит гликогена, но является смесью глюкана и маннана <sup>(3)</sup>. Ди-Карло и Фиоре обнаружили методом хроматографии на бумаге наличие в зимозане глюкозы и маннозы и на этом основании сделали вывод, что углеводная часть зимозана состоит из глюкана и маннана, причем глюкана в 2,5 — 3 раза больше, чем маннана <sup>(4)</sup>. Кроме того, ими обнаружены в зимозане следы гексозамина и довольно значительное содержание белков (от 13 до 17%). Эти данные, основанные на изучении кислотного гидролизата зимозана, не дают, однако, ответа на вопрос о том, является ли полисахарид зимозан гетерополисахаридом (глюкоманнаном), смесью двух гомополисахаридов (глюкана и маннана) или же еще более сложной смесью полисахаридов.

Мы исследовали состав и некоторые свойства одного из активных в отношении пропердиновой системы препаратов зимозана, полученных Р. А. Рутберг модифицированным ею методом <sup>(5)</sup> (препарат № 1)\*. Ввиду того что препараты зимозана содержат значительное количество азота, необходимо было выяснить, является ли зимозан азотсодержащим полисахаридом или же он содержит примеси белковых веществ <sup>(3)</sup>. Как известно, под влиянием концентрированных щелочей не происходит гидролитического распада полисахарида <sup>(6)</sup>. Поэтому мы подвергали зимозан кипячению в 30% КОН в течение 3 час., после чего осаждали полисахарид двойным объемом спирта. При прибавлении к полученному осадку воды часть полисахарида переходит в раствор. Полисахарид из этого раствора подвергался 2—3-кратному переосаждению спиртом и высушивался. Эта фракция полисахарида условно была названа растворимой фракцией зимозана. Нерастворимый в воде осадок несколько раз промывался спиртом и высушивался. Условно эта фракция была названа нерастворимой фракцией зимозана.

Оказалось, что содержание азота в обеих фракциях значительно ниже, чем в исходном препарате зимозана. Так, в исходном препарате содержа-

\* Препарат зимозана был получен из продажных пекарских дрожжей.



ие азота составляло 1,7%, в растворимой фракции 0,47%, а в нерастворимой фракции 0,15%. По-видимому, значительная часть азота зимозана является азотом белковых веществ. Определение редуцирующей способности препарата растворимой фракции зимозана после кислотного гидролиза показало, что содержание в нем полисахарида равно 95%. Для этой фракции  $[\alpha]_D^{20} = +105^\circ$ .

Хроматографический анализ продуктов полного кислотного гидролиза исходного препарата зимозана позволил обнаружить наличие в нем только глюкозы и маннозы, что соответствует литературным данным <sup>(3,4)</sup>. Растворимая фракция зимозана, как оказалось, также состоит из глюкозы и маннозы. В нерастворимой фракции была обнаружена только глюкоза. Таким образом, нерастворимая фракция зимозана является глюканом.

Растворимая фракция зимозана исследовалась методом электрофореза на бумаге. Электрофорез проводили в вероналовом буфере при pH 8,6 в течение 18—20 час. Обнаружение полисахаридов на бумажных полосах проводилось ранее описанным методом <sup>(7)</sup>. Одна из полученных электрофореграмм представлена на рис. 1.

Количественное определение глюкозы и маннозы в подвижной (А) и неподвижной (Б) фракциях зимозана

№ опыта	Компоненты	Колич., γ	Соотношение
Фракция А			
1	Глюкоза	120	1 : 1,6
	Манноза	192	
2	Глюкоза	112	1 : 1,6
	Манноза	180	
3	Глюкоза	73	1 : 1,5
	Манноза	112	
4	Глюкоза	76	1 : 1,6
	Манноза	120	
Фракция Б			
1	Глюкоза	92,5	1,54 : 1
	Манноза	60	
2	Глюкоза	90	1,63 : 1
	Манноза	55	

Содержание сахаров в элюатах определяли по методу Хагедорна и Иенна. Для вычисления содержания маннозы была построена кривая зависимости редуцирующей способности маннозы от ее концентрации. Полученные данные приведены в табл. 1.

Содержание сахаров в элюатах определяли по методу Хагедорна и Иенна. Для вычисления содержания маннозы была построена кривая зависимости редуцирующей способности маннозы от ее концентрации.

Полученные данные приведены в табл. 1.

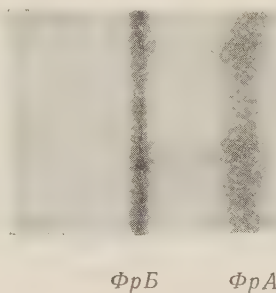
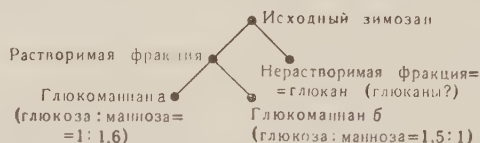


Рис. 1. Электрофореграмма растворимой фракции зимозана. Стрелкой показано место нанесения

Как видно из табл. 1, отношение глюкозы к маннозе во фракции А равно 1 : 1,6, а во фракции Б 1,6 : 1. Таким образом, на основании различной подвижности и окраски фракций А и Б, а также обратного соотношения в них глюкозы и маннозы, можно сделать вывод, что растворимая фракция зимозана состоит из двух различных по своему строению глюкоманнанов.

Что касается нерастворимой фракции, которая, как уже упоминалось, состоит только из глюкозы, то при частичном кислотном гидролизе (30 мин в 0,5 N HCl) в гидролизате обнаруживаются методом хроматографии на бумаге три пятна, два из которых, по-видимому, принадлежат дисахаридам. Возможно, в глюкане имеется не менее двух типов глюкозидных связей между глюкозными остатками или же эта фракция является смесью двух различных по характеру связей глюканов. Таким образом, зимозан является сложной смесью различных по составу и строению полисахаридов, а именно глюкана (или глюканов) и двух различных глюкоманнанов. Ниже приводится схема состава зимозана.



Нашей задачей является дальнейшее изучение полисахаридов, входящих в состав зимозана.

Центральный институт гематологии и  
переливания крови

Поступило  
4 XII 1958

Лаборатория физиологической химии  
Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Pillemer, L. Blum, I. Lepow, O. Ross, E. Toob, Science, 120, 279 (1954).
- <sup>2</sup> L. Pillemer, L. Blum, I. Lepow, L. Wu, E. Toob, J. Exp. Med., 103, 1 (1956).
- <sup>3</sup> E. Lowburg, C. Ricketts, VI Congress de la Société europeene d'hematologie, Abstracts, Copenhagen, 1957, p. 23.
- <sup>4</sup> F. Di Carlo, I. Fiore, Science, 127, 3301, 756 (1958).
- <sup>5</sup> Р. А. Рутберг, Сб. тр. конфер. по углеводам и углеводному обмену, М., 1958.
- <sup>6</sup> L. Greenwood, E. Manners, Proc. Chem. Soc., 1958, 26 (1958).
- <sup>7</sup> Е. Л. Розенфельд, Биохимия, 23, 6 (1958).

Р. А. РУТБЕРГ

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИСАХАРИДА ЗИМОЗАНА, АКТИВНОГО В ОТНОШЕНИИ ПРОПЕРДИНОВОЙ СИСТЕМЫ

(Представлено академиком А. И. Опариным 11 XII 1958)

Полисахарид оболочек дрожжевых клеток зимозан обладает способностью вступать в комплекс с белком крови пропердином, который играет определенную роль в естественном иммунитете организма и в его защите против ионизирующей радиационной бактерициции<sup>(1)</sup>. При повышении ионной силы среды и температуры удается отделить от комплекса пропердин и дальнейшей очисткой выделить этот белок в чистом виде. С помощью зимозана получают также агенты RP (сыворотка, лишенная пропердина, но сохранившая активность комплемента) и R3 (сыворотка, лишенная только третьего компонента комплемента (C3) и пропердина), необходимые для титрования активности пропердина по зимозановому методу. Последний основан на способности зимозана в присутствии пропердиновой системы (пропердин, комплемент,  $g^{++}$ ) специфически инактивировать при 37° третий компонент комплемента<sup>(2)</sup>.

Введение зимозана животным сопровождается первоначальным падением титра пропердина в крови с дальнейшим его повышением на 200—300% исходных значений<sup>(3)</sup>.

Эта особенность зимозана может быть использована как защита против снижения уровня пропердина, вызванного действием на организм лучистой энергии.

Совокупностью указанных свойств обладают не все препараты зимозана; некоторые из них частично или полностью неактивны в отношении пропердиновой системы.

Такие препараты встречались при получении зимозана по методу Пилмера и Эккера<sup>(4)</sup>. Более стандартный зимозан удается, по-видимому, выделить при использовании метода, предложенного Пиллемером с сорб. введением<sup>(2)</sup>.

Специфические особенности зимозана, определяющие его активность в отношении пропердиновой системы, еще недостаточно изучены. По данным Ирриго и Фиоре, биологическая активность зимозанов не зависит от их химического состава. Авторы наблюдали значительно большие отклонения в составе зимозанов одинаковой активности, чем при сопоставлении активных и неактивных препаратов.

Мы полагаем, что структура полисахарида и конфигурация глюкозидных остатков в молекуле могут в большей мере определять биологическую активность зимозанов, чем их химический состав.

Исходя из этих положений для получения активных в отношении пропердиновой системы зимозанов, мы стремились создать условия, способствующие изменению структуры полисахарида. С этой целью мы изменили процесс гидролиза дрожжей так, что последний протекал в кислой среде (рН 4). Предварительные наблюдения показали, что при гидролизе дрожжей трипном имеет место образование кислых продуктов, даже в том случае, если протекает в фосфатном буфере с исходным рН 8,7; довольно быстро рН



Схема получения зимозана

	По Пиллемеру и Эккеру	По Пиллемеру с сотр. (2)	По модифицированному методу	
			№ 1	№ 2
Дрожжи	Флейшмана	Флейшмана	Свежие пекар- ские прессов. расы А. *	Свежие пекар- ские прессов. расы А. *
Количество дрожжей, кг	1	1	1	1
Подготовка дрожжей к гидролизу (кипя- чение), час.	1	3	1	1
Среда, в которой про- текает гидролиз	0,5 N Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,5 N Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,9% NaCl	0,9% NaCl
Фермент (трипсин), ко- личество, г	1	2	1	1
Введение фермента	1-кратн.	4-кратн.-**	1-кратн.	1-кратн.
Длительность гидро- лиза, дни	16	16	16***	16***
pH гидролизата	—	7,8—8,0	8,7—6,5	7,0—5,4
Добавление щелочи	Нет	Ежедн.	Нет	Нет
Наличие оптимума pH для трипсина	—	Да	Нет	Нет
Очистка от продуктов гидролиза	96° спиртом, горяч. водой	Горяч. водой	Горяч. водой	Горяч. водой
Обезвоживание	100° спиртом	100° спиртом	Постеп. обез- вож. 96°, за- тем 100° спир- том	Постеп. обез- вож. 96°, за- тем 100° спир- том
Количество спирта, л	12,5	12,5	6—7 96° и 1,5—2 100°	6—7 96° и 1,5—2 100°
Выход, г	10—20	10—20	60	100
Качество зимозана	Белый или се- рый порошок, гигроскопичен	Белый порошок, гигроскопичен	Белый мелкоди- сперсн. поро- шок, не гиг- роскопичен	Белый мелкоди- сперсн. поро- шок, не гиг- роскопичен
Активность в отноше- нии пропердиновой системы	Не все препара- ты активны	Все препараты активны	Все препараты активны	Все препараты активны

\* *Saccharomyces cerevisiae* с примесью пленочных дрожжей.

\*\* 1, 4, 6, 10-й дни гидролиза.

\*\*\* В некоторых случаях до 23 дней.

снижается до 6,5. Исходя из этого, Пиллемер, по-видимому, и прибегает ежедневному подщелачиванию гидролизата (2).

Замена фосфатного буфера (pH 8,7) физиологическим раствором (pH 7,0) в наших опытах позволила обеспечить заданную кислотности (pH 5,4).

Несмотря на создание неблагоприятных условий для действия трипсина, гидролиз заканчивался в те же сроки, что и в щелочной среде в опытах Пиллемера; в некоторых случаях — на 3—7 дней позже.

К концу гидролиза сохранялось 25% первоначальной активности трипсина.

Помимо изменений условий гидролиза мы видоизменили также процесс обезвоживания. Последнее проводилось в начале 96° спиртом до тех пор, пока сохранялась исходная его крепость, затем следовала обработка 100° спиртом сначала на холоду, а затем при кипячении с обратным холодильником. После часового кипячения измерялась крепость спирта, и процесс повторялся до тех пор, пока спирт сохранял исходные 100° (обычно 2—

раза). Вслед за этим проводилось высушивание зимозана в вакуум-сушилке (модификация № 2).

В отличие от препаратов Пиллемера, полученный нами зимозан не терял активности при хранении без вакуума.

Чтобы выявить влияние измененного процесса гидролиза и исключить влияние штамма дрожжей, мы в контрольных опытах (модификация № 1) вели гидролиз в фосфатном буфере, сохранив лишь использованный нами процесс обезвоживания. Следует отметить, что Пиллемер придает особое значение обезвоживанию при получении стандартных препаратов зимозана.

Оба полученных нами препарата зимозана: № 1 (контроль) и № 2 — были активны в отношении пропердиновой системы. Последняя проверялась по ряду показателей, детально разработанных Пиллемером с сотр. (2). Стандартизация препаратов показала, что для извлечения пропердина из сыворотки крови человека и животных требуется не более 4 мг/мл зимозана. Для приготовления реагентов для титрования пропердина нужно: для RP — 1 мг/мл зимозана при первой и 3 мг/мл при второй инкубации сыворотки; для R3 1,1—1,2 мг/мл при использовании сыворотки крови человека и — 6 мг/мл при сыворотке морской свинки. Аналогичные количества зимозана применяли Пиллемер (2) и Мак-Налл (5).

Ни один из полученных зимозанов не принадлежал к группе, неактивной в отношении пропердиновой системы (1). Обращает на себя внимание тот факт, что выход продукта у нас всегда выше, чем у Пиллемера; в 3—6 раз зимозане № 1 и в 5—10 раз в зимозане № 2. Это означает, что с помощью зимозана, полученного из 1 кг дрожжей по методу Пиллемера, можно выделить пропердин из 2,5 л сыворотки зимозана, полученного по модификации № 1 — из 15 л и по модификации № 2 — из 25 л.

Дополнительное повышение выхода зимозана на 40% при использовании модификации № 2 связано лишь с различными условиями гидролиза. Мы полагаем, что в этом случае помимо триптического переваривания дрожжевых белков имеет место и кислотный гидролиз углеводов, который привел к появлению новых продуктов, отсутствующих в зимозане № 1.

Таблица 2  
Состав зимозана (в процентах)

Зимозан	Неорг. вещ.	Mg	P	N
Полученный Пиллемером с сотр.	—	2,43	0,4	1,78
Полученный Карло и Фиорч	3,2	0,28	0,79	2,36
№ 1	1,25	0,127	0,125	1,79
№ 2	0,5	0,002— 0,005	0,05	3,15 2,18

При исследовании зимозанов (табл. 2) видно, что содержание минеральных веществ, и в частности P и Mg, снижено в препарате № 1 и особенно резко — в № 2; N, напротив, больше в препарате № 2.

Спектральные исследования зимозанов, проведенные В. Г. Кольцовым в лаборатории биогеохимии Института геохимии и аналитической химии, показали, что зимозаны № 1 и № 2 значительно отличаются по содержанию минеральных веществ, особенно интересно различие в содержании Mg, т. е. того иона, который является составной частью пропердиновой системы (табл. 3).

Минеральный состав зимозана по спектральному анализу (в процентах)

Элемент	Зимозан № 1	Зимозан № 2	Элемент	Зимозан № 1	Зимозан № 2
P	>10	>10	Sr	0,5	0,03—0,05
Ca	5	5	Zn	10,0	1,0
Cr	0,003	0,003	Mn	0,15	0,05
Mg	7—10	0,5—1,0	Sn	0,08—0,05	0,015
Fe	2—3	1,0	Si	0,1	3—5
Cu	5—10	0,7—1,0	Ni	0,01	0,02
Co	0,15	0,01	Ba	0,05	0,1—0,15
			Pb	0,03	0,05

Сопоставление результатов химического анализа и биологической активности зимозанов позволяет высказать предположение, что нам удалось получить зимозаны, отличающиеся по составу, свойствам и, по-видимому, структурно от зимозанов Пиллемера.

Центральный институт гематологии  
и переливания крови

Поступило  
9 XII 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> L. Pillemer, L. Blum, I. H. Lepow, O. A. Ross, E. W. Todd, A. C. Wardlaw, Science, **120**, № 3112, 279 (1954). <sup>2</sup> L. Pillemer, L. Blum, I. H. Lepow, L. Wuzz, W. Todd, J. Exp. Med., **103**, № 1, 1 (1956). <sup>3</sup> L. Pillemer, O. A. Ross, Science, **121**, № 3151, 732 (1955). <sup>4</sup> L. Pillemer, E. Ecker, J. Biol. Chem., **137**, № 1—2, 139 (1941). <sup>5</sup> E. G. McNall, Proc. Exp. Biol. and Med., **94**, № 2, 399 (1957). <sup>6</sup> F. J. Di Carlo, J. V. Fiore, Science, **127**, № 3301, 756 (1958).



В. М. ЭПШТЕЙН

О СИСТЕМАТИЧЕСКОМ ПОЛОЖЕНИИ, ОБРАЗЕ ЖИЗНИ  
И ПРОИСХОЖДЕНИИ ЭНДЕМИЧНОЙ БАЙКАЛЬСКОЙ ПИЯВКИ  
*TRACHELOBDELLA TORQUATA* (GRUBE)

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 2 I 1959)

Фауна эндемичных пиявок Байкала изучена крайне недостаточно. В настоящей статье излагаются результаты исследования байкальской пиявки из сем. Piscicolidae (= Ichthyobdellidae) — *Trachelobdella torquata* (Grube). *T. torquata* была описана в 1871 г. А. Е. Грубе<sup>(5)</sup>, который отнес ее к роду *Piscicola*. Так как в статье Грубе отсутствовали сведения о кольчатости и боковых пузырях у описанной им пиявки и так как после работ А. Е. Гру-



Рис. 1

бе *T. torquata* не была переисследована, вопрос о ее систематическом положении не был разрешен. Изучение большого количества живых и консервированных экземпляров *T. torquata* привело нас к выводу о том, что эту пиявку следует изъять из рода *Piscicola* и включить в род *Trachelobdella*.

*T. torquata* — маленькая пиявка (длина тела самого крупного экземпляра 1 мм при наибольшей ширине 3 мм). Форма тела очень изменчива, однако в спокойном состоянии тело пиявки короткое, булабовидное, более или менее отчетливо разделенное на два отдела: передний («шея») — маленький и узкий, задний («туловище») — большой и широкий, несущий по бокам 1 пар ритмически сокращающихся боковых пузырей. Величина боковых пузырей сильно варьирует: у одних особей они едва заметны, у других пузыри

крупные, полушаровидные, хорошо заметные невооруженным глазом. Присоски невелики (рис. 1). На передней присоске находятся две пары глаз, на задней — ряд глазоподобных точек. Окраска пиявок чрезвычайно изменчива. На «шее» у большинства экземпляров имеются четыре темные поперечные полосы, на пояске — белое кольцо. Окраска «туловища» у части пиявок варьирует от светло-зеленого до светло-ржавого, причем общий цвет тела определяется количеством коричневого пигмента, который иногда равномерно распределен по всему телу (рис. 1 б), а иногда образует на туловище ряд пятен, имеющих весьма сложные очертания и создающих впечатление мраморного рисунка (рис. 1а). У другой части пиявок тело темно-бурое или темно-коричневое с белыми поперечными полосками (рис. 1 в). Светлая окраска с мраморным рисунком характерна главным образом для пиявок, собранных с бокоплавов, темная — для пиявок, найденных на камнях и снятых с бычков. Однако следует отметить, что на бычках иногда попадаются и светлые пиявки.

Кольчатость *T. torquata* изучалась на живом и фиксированном материале. В состав тела входит 56 колец. «Шея» состоит из 18 колец (предпоясковая часть содержит 13 колец, пояска 5), «туловище» — из 38 колец. В составе типичного сомита входит три кольца, из которых среднее несет боковые пузыри. Так как виды рода *Piscicola* имеют 14-кольчатый сомит, длинное цилиндрическое тело и слабо развитые боковые пузыри, мы выделили описываемую пиявку из рода *Piscicola* и отнесли ее к роду *Trachelobdella*, для которого характерны 3-кольчатый сомит, короткое тело, разделенное на два отдела, и более крупные боковые пузыри.

Недавно В. А. Догель<sup>(\*)</sup> описал новый род и вид пиявки из Байкала — *Baicalobdella cottidarum*. Однако сравнение приведенных В. А. Догелем описания и рисунка этой пиявки с *T. torquata* показало, что *B. cottidarum* по всем признакам (размеры и форма тела, размеры присосок, две пары глаз на передней присоске и глазоподобные точки на задней, 11 пар боковых пузырей, пять пар семенников\*, расположенных вдоль медиальной линии тела и сближенных между собою) соответствует *T. torquata* и должна быть сведена к синоним этого вида. В. А. Догель выделяет *B. cottidarum*, т. е. *T. torquata* в особый род, как так эта пиявка по форме тела близка к видам рода *Trachelobdella*, а по величине боковых пузырей — к *Piscicola*. Кроме того, она имеет только пять пар семенников. Однако указанные признаки недостаточны для выделения *T. torquata* в отдельный род, так как в пределах рода *Trachelobdella* имеются виды с разной степенью развития боковых пузырей и разным числом семенников: например, *T. kowalewskyi* Selensky имеет сравнительно небольшие боковые пузыри и шесть пар семенников, а *T. turkesistanica* Stschegolew крупные боковые пузыри и пять пар семенников.

Сведения о биологии *T. torquata* исчерпываются указанием В. А. Догеля о том, что эта пиявка паразитирует на желтокрылой широколобке — *Cottosomophorus grewingki* (Dyb.). Как показали наши исследования, *T. torquata* широко распространена и чрезвычайно многочисленна в литорали Байкала. Она обнаружена у истока Ангары, у пос. Большие Коты, в Малом море, у Ушканьих островов. *T. torquata* в большом количестве встречается на камнях на глубине от 3 до 6 м. Так, с камня поверхностью 10×15 см, поднятого с глубины 3 м, в окрестностях Б. Коты были сняты 20 экземпляров этой пиявки. *T. torquata* паразитирует на бокоплавах и рыбах. Она часто встречается на бокоплавах *Eulimnogammarus verrucosus* Gerstl., в большом количестве прячущихся под камнями у берега. Пиявки обычно ползают на брюшной стороне бокоплава между жаберными листочками. У большинства пиявок, снятых с *E. verrucosus*, кишечник заполнен зеленоватой кровью этих ракообразных. Бокоплавы заражены пиявками весьма интенсивно. Так, из просмотренных 21 VII 1958 г. в окрестностях Б. Коты 57 бокоплавов пиявками были заражены 11 (19,3%), причем на 5 бокоплавах было по 1 пиявке,

\* Число семенников у *T. torquata* колеблется от четырех до пяти пар.

на 3 — по 2, на 2 — по 3 пиявки. Всего было снято 17 пиявок. *T. torquata* паразитирует и на бычках, нападая в большом количестве на попавших в сети желтокрылок — *Cottosomophorus grewingi* (Dyb.). У пиявок, снятых с бычков непосредственно перед исследованием, в содержимом кишечника были обнаружены еще не успевшие гемолизироваться эритроциты. Вероятно, *T. torquata* паразитирует и на других видах бычков: она найдена на *Batrachocottus* sp. и нападает в лабораторных условиях на *Paracottus kessleri* (Dyb.). Многочисленность *T. torquata*, ее способность паразитировать на животных, относящихся к важнейшим прогрессивно развивающимся группам байкальской фауны, большая изменчивость свидетельствуют о процветании этого вида в Байкале.

В литературе существует мнение (<sup>1,3</sup>) о происхождении байкальских *Piscicolidae*, и в том числе *T. torquata* от пиявки *Piscicola geometra* (L.), широко распространенной в Палеарктике. Между тем, 3-кольчатость сомита *T. torquata* приводит к предположению о неправильности этой точки зрения, так как эволюция сомита рыбных пиявок направлена в сторону увеличения числа колец в сомите, что подтверждается морфологическими и эмбриологическими данными (<sup>2</sup>). Поэтому возникновение 3-кольчатого сомита *T. torquata* из 14-кольчатого сомита *P. geometra* представляется маловероятным. Для выяснения происхождения *T. torquata* представляют интерес сведения о распространении других видов этого рода.

Виды рода *Trachelobdella* в Евразии распространены в следующих районах: *T. sinensis* Blanchard — Китай, в пределах СССР — р. Амур, оз. Ханка; *T. turkestanica* Stschegolew — бассейны р. Аму-Дарья и Сыр-Дарья, определенные участки Аральского моря, бассейн р. Или; *T. taimeni* Epstein — Салосу (бассейн Амура); *T. okae* Moore — в Японии, пресные воды и Токийский залив (эта пиявка, по данным Ока, может существовать и в пресной и в морской воде). В коллекциях зоологического института АН СССР имеются экземпляры этой пиявки, снятые с *Leuciscus brandti* (Dyb.) из л. Петра Великого. Если к этим сведениям прибавить данные о *T. torquata*, то оказывается, что ареалы видов рода *Trachelobdella* образуют цепь, протянувшуюся от побережья Тихого океана до Средней Азии. Своеобразие распространения азиатских *Trachelobdella*, по-видимому, можно объяснить в свете новых палеонтологических данных (<sup>4</sup>) о существовании в верхнем мелу больших водоемов, тянувшихся от Японии и Южной Кореи через Монголию до Средней Азии, в которых возникла новая так называемая «неолимническая» фауна. При формировании этой фауны в Центральной Азии возникли предки многих животных, населяющих Байкал в настоящее время. Основываясь на своеобразии ареалов видов рода *Trachelobdella*, можно предположить, что эти пиявки также являются компонентами неолимнической фауны. С точки зрения отдаленных генетических связей некоторых представителей неолимнической фауны с морской фауной представляется интересным факт обитания в море пиявок *T. okae*. Однако следует отметить, что *T. okae* по некоторым признакам существенно отличается от других *Trachelobdella* и вопрос о ее близости к типичным пресноводным видам этого рода должен быть дополнительно исследован.

Харьковский зоотехнический институт

Поступило  
17 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Догель, И. И. Боголепова, Тр. Байкальск. лимнол. ст., 15 (1957).  
Д. Зеленский, Исследования по морфологии и систематике Hirudinea, 1915.  
А. Ливанов, Класс пиявок (Hirudinea). Руководство по зоологии, 2, 1940.  
Г. Мартинсон, ДАН, 120, № 5 (1958). <sup>5</sup> А. Е. Грубе, Arch. f. Naturh. 37 (1871).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Н. В. ДАБАГЯН

РЕГУЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛАЗ ЗАРОДЫШЕЙ ОСЕТРОВЫХ РЫБ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 20 XI 1958)

При своем возникновении на стадии глазного пузыря все части зачатков глаз осетровых рыб могут развиваться как в сетчатку, так и в пигментный эпителий. Образование последнего происходит при условии облепания глазных пузырей мезенхимой<sup>(2)</sup>. В этом отношении зачатки глаз осетровых рыб не отличаются от таковых амфибий<sup>(5,6)</sup>, птиц<sup>(9)</sup> и млекопитающих<sup>(8)</sup>.

Для более полной характеристики метаплазических свойств глаза нерешенным остается вопрос, на протяжении какого срока при изменении условий развития материал наружного листка глаза у зародышей осетровых рыб может превращаться в сетчатку, а внутреннего — в пигментный эпителий.

Для решения этого вопроса были поставлены опыты на зародышах осетра (*Acipenser güldenstädti* Brandt) и севрюги (*Acipenser stellatus* Pall.) на стадии глазного бокала до пигментации его наружного листка и расчленения внутреннего на слои (стадия 29—30 по Т. А. Детлаф и А. С. Гинзбург<sup>(4)</sup>) или 5-й зародышевый этап по Е. А. Бабуриной<sup>(1)</sup>). Опыты велись на Рогожкинском рыбхозе Аздоррыбвода, весной 1957 г. Целые глазные зачатки и их отдельные листки пересаживались в окружение мезенхимы или же непосредственно в полость перикарда или целома, зародышам того же возраста. Контролем служили глаза хозяина. Фиксация жидкостью Буэна на 6—8 суток после операции. Окраска борным кармином с докраской срезов по Маллори. Толщина срезов 5—6 м.

Взятая для опытов стадия развития характеризуется началом специфической дифференцировки нейтральных частей глаза на сетчатку и пигментный эпителий. Эта стадия предшествует образованию слоев сетчатки, внутренний листок глазного бокала в 5—6 раз толще наружного, состоит из веретеновидных клеток. Клетки наружного листка глазного бокала сильно уплощены, но не содержат еще зерен меланина.

К моменту фиксации зародыши достигали 8-го этапа развития<sup>(1)</sup>. Неоперированные глаза их, служащие контролем к оперированным, значительно продвинулись в своем развитии. В сетчатке дифференцированы все слои почти до лимба. В рецепторном слое наряду с колбочками образовались палочки. В пигментном эпителии и сосудистой оболочке скопилось большое количество пигмента, отчего глаза в целом приобрели черное окрашивание.

В I серии целые глазные бокалы, по возможности очищенные от мезенхимы, пересаживали в перикардальную полость. В 11 случаях трансплантаты оказались вне мезенхимного окружения и в 9 случаях — окруженными тонким слоем мезенхимы. В группе трансплантатов без мезенхимного окружения 9 трансплантатов из 11 лишены пигментного эпителия и целиком развились в сетчатку (рис. 1 а). Такие сетчатки обладают всеми слоями. Палочки и колбочки обращены в перикардальную полость, а ганглиозный слой занимает самое внутреннее положение и обращен к линзе, однако слои не всегда расположены нормально. 2 трансплантата из 11 имеют

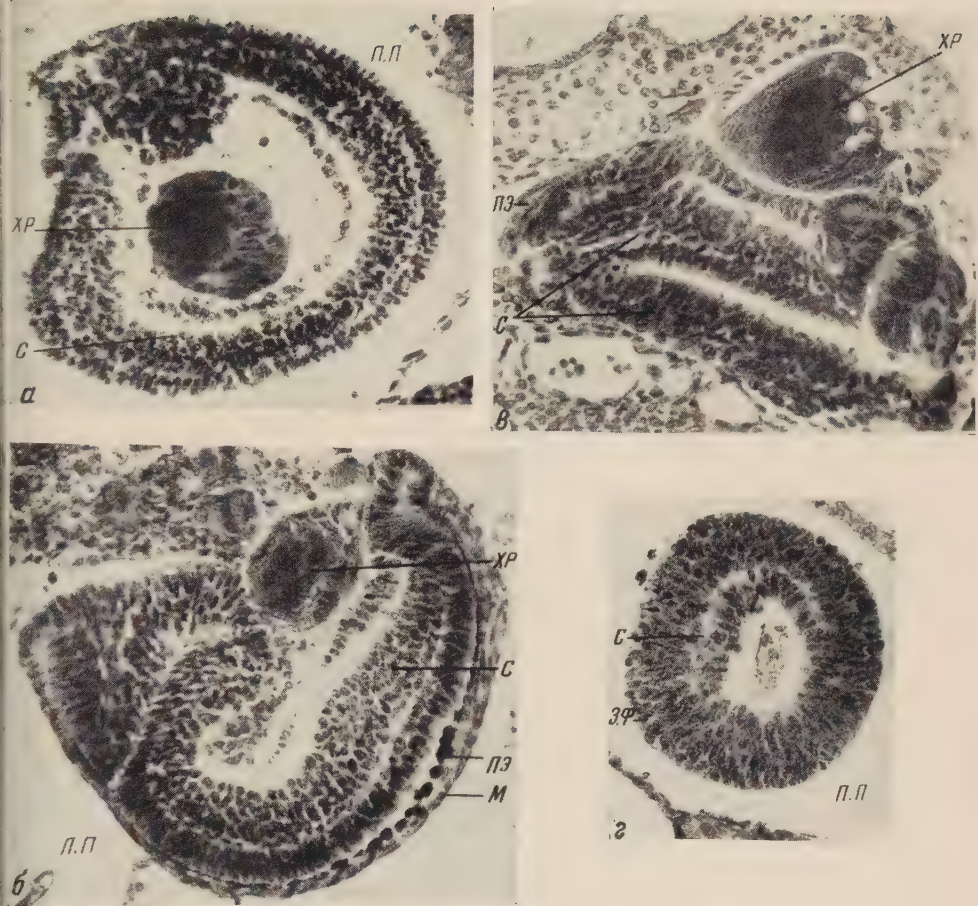


Рис. 1. а — глазной бокал в перикардиальной полости вне окружения мезенхимы целиком развился в сетчатку; б — глазной бокал в перикардиальной полости в окружении мезенхимы развился в глаз с сетчаткой и пигментным эпителием; в — во внутреннем листке глазного бокала, пересаженном в окружение мезенхимы, образовался маленький участок пигментного эпителия; г — наружный листок глазного бокала вне окружения мезенхимы развился в сетчатку. 200X. с — сетчатка, п. э. — пигментный эпителий, м — мезенхима, хр — хрусталик, з. ф — зачатки наружных члеников фоторецепторов, п. п — полость перикарда





о пигментированному участку, который сходен с наружным слоем радужины; эти трансплантаты нигде не соприкасаются с мезенхимой, поэтому причины накопления в данных участках пигмента неясны. В группе трансплантатов, лежащих в окружении мезенхимы, которая была недостаточно удалена при пересадке с поверхности глазного бокала, во всех 9 случаях развились сетчатка и пигментный эпителий (рис. 1 б). Объем трансплантатов этой серии в 1,1 раза меньше объема контрольного глаза. В сетчатке хорошо развиты все слои, в пигментном эпителии — меланин. Однако интенсивность его накопления значительно меньшая, чем в норме. По-видимому, это связано с недостаточным количеством мезенхимы и отсутствием кровеносных сосудов в ней <sup>(2)</sup>.

Во II серии опытов внутренний листок глазного бокала пересаживали под эктодерму головы, в область слухового пузырька, в условия полного окружения мезенхимой. Трансплантаты в основном развились в сетчатку со всеми ее слоями. В одном случае трансплантат вызвал образование хрусталика в эктодерме, с которой хрусталик остался тесно связанным. Способность внутреннего листка к образованию пигментного эпителия оказалась весьма ограниченной. Из 7 трансплантатов 3 развились только в сетчатку, в 1 трансплантате на небольших участках возникли уплощенные клетки типа клеток пигментного эпителия, но без пигментации, и в 3 трансплантатах такие же уплощенные клетки накопили небольшие количества пигмента (рис. 1 в). Возможно, в этих случаях действие мезенхимы усиливалось действием крови <sup>(2, 6, 7)</sup>, так как вплотную к этим трансплантатам подходят кровеносные сосуды, чего при отсутствии пигментного эпителия не наблюдалось.

Из сказанного видно, что глаза осетровых рыб, так же как и глаза амфибий, рано утрачивают способность к передифференцировке сетчатки. Известно, что у амфибий сетчатка с расчленением на слои теряет способность перестраивать свою полярность после инверсии <sup>(10)</sup> и отчленять участки пигментного эпителия при изменении условий развития <sup>(3)</sup>.

В III серии опытов внутренний листок глазного бокала вместе с хрусталиком пересаживался в перикардальную полость (8 трансплантатов) или в целом (3 трансплантата), где отсутствует свободная мезенхима. Пигментный эпителий не образовался ни в одном из 11 случаев. Трансплантаты целиком развились в сетчатку, в которой хорошо выражены все слои; они нормально ориентированы относительно хрусталика, зрительные отростки обращены в полость перикарда или целома. Эта серия опытов может служить контролем к предыдущей.

В IV серии опытов наружный листок глазного бокала по возможности очищали от мезенхимных клеток, налипающих на его наружную поверхность, вычленили и пересаживали в перикардальную полость. Вследствие большой вязкости ткани пересадка весьма затруднительна. Из 15 трансплантатов 9 находились вне мезенхимного окружения и развились в сетчатку (рис. 1 г). В ней образовались все слои. Фоторецепторы обращены в полость перикарда, и соответственно ориентированы все остальные слои. В трансплантатах этой группы обнаруживается большое количество митозов, главным образом в наружных слоях сетчатки. 6 трансплантатов оказались окруженными мезенхимными клетками. В 3 случаях из 6 трансплантаты, попавшие в окружение мезенхимы стенки перикарда, развились в глаза значительной величины с сетчаткой и пигментным эпителием. 3 других развились пигментный эпителий. Клетки их — уплощенные или кубические, и в них накопился пигмент. Часть клеток, занимающих по отношению к пигментным срединное положение, непигментированы. Средний объем трансплантатов, развившихся в окружении мезенхимы, в 14,5 раз меньше среднего объема трансплантатов, развившихся вне мезенхимного окружения и образовавших сетчатку. Эти данные сопоставимы с опытами Такаи <sup>(11)</sup> по эксплантации участков нервной пластинки амфибий. В этих опытах в окружении мезенхимы подавлялись клеточные деления и возникали тонкостен-

ные пузыри, тогда как вне связи с мезенхимой наблюдалось много митозов, что вело к образованию утолщенных стенок мозга.

Полученные данные показывают, что как на стадии глазного пузыря <sup>(2)</sup>, так и на стадии глазного бокала на зачаток глаза большое влияние оказывает окружающая его мезенхима. Вне этого влияния пигментный эпителий никогда не образуется и зачаток глаза целиком способен развиваться по пути сетчатки. В этом отношении глаза осетровых рыб сходны с глазами амфибий <sup>(6)</sup>, несколько отличаясь от глаз млекопитающих, у которых это явление имеет исключения <sup>(8)</sup>.

Способность сетчатки к образованию пигментного эпителия уже к моменту перед расчленением ее на слои резко снижается, как и у других позвоночных животных — амфибий и птиц <sup>(3, 9)</sup>. Пигментный же эпителий на этой стадии развития еще способен к превращению и при условии отсутствия мезенхимного окружения и крови развивается в сетчатку. В этом отношении глаза зародышей осетровых рыб на исследованных стадиях сходны с глазами амфибий, птиц и млекопитающих.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
18 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. А. Бабурина, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, **20**, 148 (1957). <sup>2</sup> Н. В. Дабаян, ДАН, **119**, 391 (1958). <sup>3</sup> Н. И. Драгомиров, Тр. Инст. зоол. биол. АН УРСР, **8**, 25 (1935). <sup>4</sup> Т. А. Детлаф, А. С. Гинзбург, Зародышевое развитие осетровых рыб в связи с вопросами их разведения, Изд. АН СССР, 1951. <sup>5</sup> Г. В. Лопашов, ДАН, **53**, 181 (1946). <sup>6</sup> Г. В. Лопашов, ДАН, **77**, 933 (1951). <sup>7</sup> А. А. Нейфах, ДАН, **81**, 949 (1951). <sup>8</sup> О. Г. Строева, ДАН, **109**, 657 (1956). <sup>9</sup> F. Doggis, J. exp. Zool., **78**, 385 (1938). <sup>10</sup> R. M. Eakin, Univ. Calif. Publ. Zool., **51**, 245 (1947). <sup>11</sup> Н. Такава, Proc. Japan. Acad., **32**, 282 (1956).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. А. КОСТОМАРОВА

### РАЗВИТИЕ КИШЕЧНИКА КУЛЬТУРНОГО КАРПА ПРИ КОРМЛЕНИИ И ГОЛОДАНИИ НА ЭТАПЕ СМЕШАННОГО ПИТАНИЯ;

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 23 XII 1958)

Структурные особенности в строении кишечника рыб непосредственно связаны с характером их питания. В настоящее время установлена связь между относительной длиной кишечника у взрослых рыб и типом их питания<sup>(1)</sup>, отмечено влияние состава пищи на количество пилорических придатков<sup>(4)</sup>, показана зависимость между отсутствием желудка и пепсинового пищеварения и питанием<sup>(2)</sup>.

Проблема пищевых связей на ранних этапах личиночного периода развития костистых рыб представляет значительный интерес, так как отсутствие по тем или иным причинам подходящего корма может нанести значительный ущерб рыбным запасам. Отсутствие внешнего корма на этапе смешанного питания вызывает истощение и гибель личинок у ряда видов рыб, что бывает как в естественных условиях<sup>(3,5)</sup>, так и при искусственном рыборазведении<sup>(5)</sup>. Вопрос о влиянии на формирование кишечника рыб полного или частичного голодания на этапе смешанного питания в литературе до сих пор еще должного освещения не получил. Нам известны только некоторые данные о влиянии голодания на развитие кишечника амфибий. Так, голодание в середине личиночного развития у *Xenopus laevis* вызывает редукцию кишечника, подобно той, которая бывает у нее при метаморфозе<sup>(6)</sup>.

Целью настоящей работы было выяснение характера дифференцировки кишечника культурного карпа в условиях нормального кормления и в условиях голодания на этапе смешанного питания. Кроме того, нас интересовал вопрос, являются ли изменения в кишечнике, возникшие в результате голодания на этапе смешанного питания, обратимыми.

Объектом исследования были зародыши и личинки культурного карпа, одержавшиеся в лабораторных условиях в аквариумах при 14—18°. Зародыши и личинки фиксировались 4% формалином с прибавлением 7 г NaCl на 1 л фиксатора для создания изотоничности раствора. Объекты заливались парафином, после чего гистологическое строение кишечника изучалось на срезах, толщиной 5—7  $\mu$ . Окрашивание производилось тотально борным кармином с последующей докраской на стеклах по Маллори и гематоксилином по Караччи.

Личинки культурного карпа были разделены на две группы: одна группа, контрольная, получала корм с момента перехода личинок на внешнее питание и питалась, следовательно, смешанной пищей, т. е. желтком и планктоном; другая группа, опытная, не получала внешнего корма на этапе смешанного питания и питалась только желтком вплоть до конца его резорбции. Для выяснения степени обратимости структурных изменений в кишечнике личинок опытной группы при голодании на этапе смешанного питания мы стали давать личинкам корм после рассасывания желточного мешка, т. е. наравне с контрольными личинками. Ежедневно фиксировались две личинки из опытной и контрольной групп. Кишечник одной личинки изучался на поперечных срезах, кишечник другой — на продольных. Всего было изучено



120 кишечников личинок культурного карпа: 60 из контрольной и 60 из опытной групп.

Кишечник культурного карпа, вылупившегося из оболочек при длине 4,1 — 5,2 мм, представляет собой прямую трубочку с узкой щелевидной полостью и гладкой слизистой оболочкой. Через сутки после вылупления в пищеводе появляются 3 первые прямые продольные складки слизистой оболочки. На вершинах складки клетки эпителия более вытянутые, чем у основания, они имеют вид столбчатых клеток с крупными удлинненными ядрами. У основания складок располагаются кубические эпителиальные клетки. В задней части пищевода клетки переходят в цилиндрические, типичные для эпителия кишечника.



Рис. 1. Поперечный разрез через пищевод личинки через сутки после кормления (а) и голодания (б) на этапе смешанного питания

В пищеводе видны бокаловидные слизевые клетки, имеются они и в кишечнике. Наибольшие скопления слизевых клеток имеются у начала пищевода и в заднем отделе кишечника, ближе к анусу. Очевидно, что скопление слизи именно в этих участках пищеварительной трубки способствует введению пищи в кишечник и выведению из него экскрементов. Так же как и в пищеводе, в задней части кишечника образуются прямые продольные складки слизистой оболочки. Эти продольные складки идут вдоль пищевода и задней части кишечника, нигде не прерываясь. Поэтому на продольных разрезах стенки пищевода и задней части кишечника кажутся гладкими. Характер складчатости слизистой оболочки в средней части кишечника иной, чем в пищеводе и заднем отделе. В средней части кишечника складки, в общем направленные продольно, состоят из отдельных выступов, а сплошных продольных складок нет совсем. Поэтому на сагиттальных разрезах слизистая оболочка средней части кишечника выглядит не гладкой, как в пищеводе и заднем отделе кишечника, а складчатой. Такое строение складок слизистой оболочки средней части кишечника приводит к увеличению ее всасывающей поверхности.

Через 3 суток после вылупления личинки контрольной группы впервые взяли корм и перешли на внешнее питание. Переход совершился при длине личинок 5,5—6,5 мм. На препаратах в полости кишечника видны комки пищи и тяжи слизи, тянущиеся вдоль стенок. Эти тяжи слизи на препаратах окрашиваются по Маллори в голубой цвет. Очевидно, это секрет бокаловидных клеток, судя по сходной окраске их содержимого.

Уже через сутки после начала кормления личинок контрольной группы в строении кишечников этих личинок и личинок опытной группы удается отметить различия. У личинок контрольной группы, активно питавшихся, в пищеводе имеется 6 продольных складок (рис. 1а), в средней части кишечника число складок 9—12, в заднем отделе кишечника имеется 5 больших,

хорошо развитых складок и 3 маленькие, начинающие формироваться складочки.

У личинок опытной группы, не питавшихся активно, а только пассивно, за счет желтка, в пищеводе видны 4 хорошо развитые продольные складки и 1 маленькая, зачаточная (рис. 1 б). В средней части кишечника имеется 5—8 складок, в заднем отделе кишечника — 5 продольных складок, из которых 4 большие, а 1 — маленькая, формирующаяся складочка.

К концу этапа смешанного питания, т. е. ко времени резорбции желтка, различия в строении кишечника личинок контрольной и опытной групп оказываются весьма значительными и сводятся в основном к следующему: бокаловидные клетки у голодавших личинок значительно увеличены по срав-



Рис. 2. Бокаловидные клетки в начале пищевода у личинки, кормившейся (а) и голодавшей (б) на этапе смешанного питания. Клетки имеют типичную бокаловидную (а) или округлую пузыревидную (б) форму

нению с таковыми у личинок, питающихся нормально, смешанной пищей. Они вместо характерной бокаловидной приобрели пузыревидную форму. У питающихся активно личинок в пищеводе имеется 6 продольных складок, в средней части кишечника 13—15 складок и в заднем отделе кишечника 8 складок. У голодавших личинок в пищеводе имеется 4 нормально развитые продольные складки и 2 маленькие, в средней части кишечника 9—10 складок, в заднем отделе кишечника 4 большие продольные складки и 3 маленькие, зачаточные складочки.

Таким образом, на этапе смешанного питания отсутствие внешней пищи приводит к отставанию в степени дифференцировки кишечника за счет недоразвития числа складок слизистой оболочки, которое приводит к тому, что всасывающая поверхность кишечника голодающих личинок значительно меньше таковой у личинок, питавшихся нормально, смешанной пищей.

Кроме того, происходит набухание и деформация бокаловидных клеток (рис. 2а и б).

После рассасывания желточного мешка личинки, до этого не питавшиеся внешней пищей, стали получать корм наравне с личинками, активно питавшимися на этапе смешанного питания. Кормление голодавших личинок привело к увеличению числа складок слизистой оболочки, т. е. к росту всасывающей поверхности кишечника. Количество складок пищевода и кишечника через 4—5 суток кормления стало равным количеству складок у личинок, ранее питавшихся нормально. Но в строении бокаловидных клеток еще имелись некоторые различия. У личинок контрольной группы бокаловидные клетки везде имели нормальное строение. У ранее голодавших личинок часть бокаловидных клеток имела не типичную бокаловидную форму, а округлую, пузыревидную.

Количество складок кишечника у личинок того же возраста, как указывалось выше, стало одинаковым, но высота складок слизистой оболочки ки-

шечника личинок, голодавших на этапе смешанного питания, была в два раза меньше, чем у нормально питавшихся личинок. Таким образом, спустя значительный период кормления (5 суток) в строении бокаловидных клеток пищевода, а также в высоте складок слизистой оболочки кишечника у личинок опытной и контрольной групп еще имелись различия.

При дальнейшем развитии в условиях кормления указанные отличия в строении кишечника личинок опытной и контрольной групп постепенно нивелируются и к концу личиночного периода развития, когда личинки достигают длины 14,5—15 мм, исчезают совсем. К этому времени у личинок начинается формирование вторичных складок слизистой оболочки, сначала в пищеводе, а потом и в остальной части кишечника. Этот процесс у опытных и контрольных личинок в сходных условиях кормления идет одинаково.

Развитие кишечника культурного карпа в мальковый период его онтогенеза нами не изучалось.

На основании изложенных выше наблюдений можно сделать следующие основные выводы:

1. Наличие внешней пищи на этапе смешанного питания приводит к нормальному развитию складок слизистой оболочки кишечника и бокаловидных клеток, а отсутствие ее — к недоразвитию складок слизистой оболочки и деформации бокаловидных клеток.

2. Указанные выше изменения в кишечнике личинок культурного карпа, возникшие в результате голодания на этапе смешанного питания, являются обратимыми и постепенно исчезают в условиях последующего кормления личинок.

Институт морфологии животных  
им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
17 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Дас, С. К. Монтра, Вопросы ихтиологии, в. 10 (1958).  
<sup>2</sup> А. Ф. Карпевич, Физиол. журнал СССР, 21, № 1 (1936). <sup>3</sup> С. Г. Крыжановский, Рыбное хозяйство, № 1 (1955). <sup>4</sup> А. В. Световидов, Очерки по общим вопросам ихтиологии, Изд. АН СССР, 1953. <sup>5</sup> И. И. Смольянов, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, в. 20, 1957. <sup>6</sup> R. Geilgy, F. E. p-geimann, Rev. suisse Zool., 61, № 10 (1954).



ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

М. Ф. НИКИТЕНКО

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗМЕРОВ И СТРОЕНИЯ  
ГОЛОВНОГО МОЗГА У НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ВОРОБЬИНЫХ**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 2 I 1959)

Отряд воробьиных (Passeriformes) насчитывает в своем составе наибольшее количество видов по сравнению с другими отрядами птиц. Воробьиные обитают в самых разнообразных условиях, имеют различные приспособления к добыванию пищи, обладают разного рода приспособлениями к полету и т. д.

Несмотря на это, строение головного мозга у птиц этой группы более однородно, чем у птиц других отрядов, хотя также имеются виды, у которых в связи с особенностями образа жизни ясно заметны различия в морфологии мозга.

Поставив перед собою задачу выявить морфологические различия в строении головного мозга в связи с особенностями экологии отдельных видов птиц, филогенетически близких между собой, мы изучили строение головного мозга у 25 видов воробьиных, собранных главным образом на территории Прикарпатья (Черновицкая, Станиславская и Дрогобычская области УССР).

Воробьиные, согласно предложенной нами <sup>(1)</sup> схеме, относятся к группе птиц, много времени проводящих в полете (VI биологический тип). У птиц, относимых к этой группе, мощного развития достигают зрительные доли среднего мозга и мозжечок, что объясняется прогрессивным развитием органа зрения и необходимостью точнейшей координации движений при полете. Также сильного развития достигают полушария переднего мозга. Тип мозга — окципито-темпоральный <sup>(2)</sup>.

Известно, что у птиц величина мозга связана не только с весом тела, но и обусловлена совокупностью функциональных, экологических и филогенетических факторов. Одним из решающих факторов, определяющих тип головного мозга — его величину и соотносительные размеры его отделов, — является степень развития органов чувств. Отделы головного мозга птиц представляют собой большие полушария с мощно развитыми *corpora striata*, поверхностно расположенные центры главнейших органов чувств — *lobi optici*, *lobi olfactori*, *medulla oblongata* с ядрами головных нервов V — X пар, красным ядром, играющим важную роль в координации движений, оливами и другими образованиями, и мозжечок, координирующий всю сумму импульсов.

Эти центры головного мозга находятся в тесной связи с соответствующими органами чувств: зрения, слуха, обоняния и осязания. Изменения в окружающей среде вызывают изменения в образе жизни птиц, что, в свою очередь, влечет за собой приспособительные морфо-физиологические изменения в органах или в их функциональных нагрузках. Соответственно этим изменениям различного развития достигают центры этих органов чувств в головном мозгу, что определяет его внешний вид.

Таким образом, интенсификация функций одних и ослабление функций других органов чувств (анализаторов) выражает собой приспособление организма к той среде, в которой он обитает. Для птиц это будут приспособ-

ления к экологическим условиям обитания, выражающиеся, главным образом, в способах поисков и добывания пищи и в форме и скорости полета.

Принимая во внимание преобладание той или иной пищи в питании отдельных видов, среди воробьиных можно выделить следующие группы: зерноядные (воробьи) и зерноядные специализированные (клесты), поедающие только семена хвойных; плодоядные (скворцы, дрозды); насекомоядные (ласточки, мухоловки, славки, трясогузки, синицы и др.); всеядные (серые вороны, сороки, сойки); трупоядные (вороны); хищные (сорокопуты).

В зависимости от способа питания и характера полета, определяющих развитие тех или иных отделов мозга и отдельных органов чувств и их центров, у разных видов воробьиных можно обнаружить различные весовые соотношения между отделами головного мозга, указывающие на степени их развития. Полученные нами данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Весовые соотношения частей головного мозга у некоторых воробьиных

Вид	Вес тела, г	Вес головного мозга		Б. полушария	Эрит. доли	Промеж. мозг	Мозжечок	Продолгов. мозг	Вес глаз в % к весу мозга	п
		г	% к весу тела,							
Ворон	532	8,71	1,6	53,2	12,3	11,4	10,7	12,4	98	3
Серая ворона	440	6,48	1,5	59,2	12,9	7,1	12,3	8,5	140	3
Сорока обыкновенная	204	4,92	2,4	61,3	14,3	5	13,1	6,3	138	6
Сойка	147	2,52	1,8	47	15,2	8,4	12,6	6,8	106	8
Дрозд-ряба	102	1,87	1,84	52,6	8,3	5	11,9	6,1	119	7
Скворец	77,5	1,68	2,2	63,1	10,6	8,8	10,3	7,2	116	1
Иволга обыкновенная	46	1,22	2,6	65	11,7	5,9	11,4	6	103	4
Клест	41,7	0,92	2,2	57,8	12,3	6,3	12,2	11,4	87	6
Лесной конек	30	0,61	2,03	51	11,6	7,7	11,4	8,3	96	4
Сорокопут серый	28,5	0,60	2,1	58,2	17,2	6,2	12,2	6,2	164	7
Овсянка обыкновенная	28,5	0,58	2,04	62,8	10,3	6,9	11,7	7,3	89	6
Жулан обыкновенный	22,5	0,57	2,5	61,3	11,6	6,1	12,2	8,8	73	3
Зяблик	22	0,47	2,1	61,4	14,4	6,6	12,5	6,4	97	3
Большая синица	22	0,67	3,04	61,4	14,4	5,9	12,2	6,4	108	3
Серая мухоловка	21	0,66	3,1	62,2	13,3	5,1	12,2	7,2	120	3
Завирушка обыкновенная	20,5	0,56	3,3	61,2	13,3	6	12,4	7,1	102	4
Горихвостка обыкновенная	17	0,65	3,8	58,3	15,8	5,3	13,4	7,2	103	4
Ласточка деревенская	16	0,55	3,4	54,5	20	5,5	10,9	9,1	90	10
Ласточка городская	15	0,50	3,3	54,0	20	6	14	6	100	12
Воробей домашний	13	0,45	3,4	55,5	21,1	6,6	11,1	5,5	100	14
Воробей полевой	13	0,39	3,02	56,4	20,5	7,6	10,2	5,1	103	16
Шегол	12,7	0,62	4,8	57,7	18,3	4,6	10,7	8,7	68,4	3
Мухоловка пестрая	11	0,44	4	55,4	16,4	7,8	12,8	7,7	122	5
Белая трясогузка	10,4	0,47	4,1	52,2	18,3	6,3	14,7	8,5	104	11
Серая славка	11	0,59	5,4	58,7	15,5	5,1	12,2	8,5	89,3	3

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что у воробьиных, как и у птиц других отрядов (3, 6), с уменьшением веса тела возрастает относительный вес (индекс) головного мозга (с 1,6% у ворона до 5,4% у серой славки).

У насекомоядных, обладающих наибольшей подвижностью (ласточки, трясогузки, мухоловки и др.), мощного развития достигают большие полушария, мозжечок и особенно средний мозг. Насекомоядность и быстрота полета вызвали у этих видов значительное развитие органа зрения. По сравнению с другими воробьиными они обладают высоким индексом глаз (от 89,3 до 122%).

У птиц всеядных и ведущих хищный образ жизни (сороки, сойки, серые вороны, сорокопуты) особенно хорошо развиты полушария переднего

мозга. В полушариях этих видов можно различить более или менее ясно отграниченные лобную, теменную, затылочную и височную доли. Первые три доли видны при рассмотрении мозга сверху. Лобная доля лежит впереди, соприкасаясь сзади с теменной и затылочной, спереди — с обонятельной лопастью. Границей лобной доли служит силвиева борозда. Височная доля несколько прикрыта затылочной и граница между ними выражена нечетко. Мощного развития у этих видов достигают глаза (от 106 до 164% по отношению к весу всего мозга), однако средний мозг развит незначительно (индекс 12—15%). Последнее связано, очевидно, с тем, что эти виды — плохие летуны и в воздухе держатся непродолжительное время.

У трупоядных видов (ворон) и у специализированных зерноядных (клесты) наблюдается значительное развитие продолговатого мозга, весомой указатель (индекс) которого почти вдвое превышает таковой у других воробьиных и составляет 11,4—12,4%. Это, по нашему мнению, связано с большим значением в экологии этих видов органов обоняния и осязания.

Настоящие зерноядные (воробьи) и плодоядные виды (скворцы, дрозды) по структуре своего мозга приближаются к насекомоядным. Это вызвано, вероятно, тем, что зерноядные и плодоядные воробьиные выкармливают своих птенцов насекомыми, и поэтому способ поисков и добывания пищи в этот период у них одинаков с насекомоядными видами воробьиных <sup>(2)</sup>.

Из приведенного сравнения видно, что у воробьиных степень развития больших полушарий, среднего и продолговатого мозга находится в связи с различиями в способе поисков и добывания пищи. У тех видов, которые отыскивают пищу преимущественно при помощи зрения (насекомоядные, плодоядные), сильного развития достигают глаза, зрительные доли и затылочные доли полушарий (в основном — *corpora striata*), связанные афферентными путями с периферическим концом зрительных анализаторов.

У трупоядных, у клестов и отчасти у всеядных видов хорошо развит продолговатый мозг, средний мозг и лобные отделы полушарий (*corpora striata*). Это связано с тем, что в пищевой ориентировке этих птиц принимают участие, помимо зрения, также органы обоняния и осязания. Взаимосвязь между лобными отделами неостриатума и продолговатым мозгом была вскрыта еще Калишером <sup>(7)</sup>, который нашел, что к лобным отделам неостриатума от продолговатого мозга идет *tractus quanto-frontalis*, проникающий через средний мозг и таламус. По данным этого же автора, в лобных отделах неостриатума находятся высшие центры движения и чувствительности языка и челюстей, т. е. тех органов, которые непосредственно иннервируются головными нервами, идущими от продолговатого мозга.

Таким образом, у птиц увеличение затылочных долей полушарий (главным образом — *corpora striata*) связано с увеличением среднего мозга, а лобных — продолговатого. Более равномерно развиты отделы головного мозга у видов, ориентирующихся в поисках пищи в равной степени всеми органами чувств.

Большинство воробьиных обладает совершенным полетом: высокой степенью скорости, маневренности, продолжительности и экономичности полета, — что накладывает глубокий отпечаток на всю структуру головного мозга, определяя сильное развитие больших полушарий (в основном — *corpora striata*), среднего мозга и мозжечка. Развитие этих отделов головного мозга у воробьиных обусловлено следующими обстоятельствами: мощное развитие среднего мозга вызвано не только тем, что он является коллектором афферентных зрительных путей (*thalami optici*), но и тем, что он имеет большое значение в осуществлении различных двигательных координаций. По данным Г. и Ф. Попа <sup>(8)</sup>, моторные реакции у птиц имеют представительство не в коре, а в *colliculae* среднего мозга. Развитие больших полушарий, главным образом неостриатума, было обусловлено тем, что двигательные центры среднего мозга у птиц находятся, в свою очередь, в связи с вышележащими отделами головного мозга, и в частности с *corpora striata* и *hypothalamus*.

Таким образом, вся эта система (средний мозг — *corpora striata*) у воробьи-



ных, как у птиц, проводящих много времени в полете, приобрела значение важнейшей части мозга, выполняя ассоциативные функции (аналогичные корковым) и заведя осуществлением основных координационных актов при полете, и по этой причине получила исключительно мощное развитие.

Огромное значение у воробьиных, как у птиц, обладающих совершенным полетом, имеет также мозжечок, централизующий статотонические координации и функцию поддержания равновесия. Биологическое значение мощного развития мозжечка у воробьиных вытекает из его роли как коллектора проприоцептивных кинестетических импульсов в связи с исключительными способностями этих птиц к передвижению в пространстве: полету, прыганью и лазанию, эквилибристике на ветвях деревьев и т. д.

Изучение биоморфологии мозга у видов птиц, филогенетически близких между собою, но имеющих определенные различия в образе жизни, в способе поисков и добывания пищи, характере передвижения в пространстве и т. д., имеет важное значение для эволюционной теории, так как позволяет выяснить многие конкретные стороны связи организма с внешней средой.

Черновицкий государственный  
университет

Поступило  
17 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Ф. Никитенко, Третья Прибалт. орнитологич. конфер., Тез. докл., Вильнюс, 1957, стр. 57. <sup>2</sup> М. Ф. Никитенко, Д. В. Бевзюк, Тез. докл. XIV отч. научной сессии ЧГУ, Черновцы, 1958, стр. 77. <sup>3</sup> Т. А. Скворцова, ДАН, 88, № 2 (1953). <sup>4</sup> Т. А. Скворцова, ДАН, 107, № 6 (1956). <sup>5</sup> Л. К. Шапошников, ДАН, 91 № 3 (1953). <sup>6</sup> Б. С. Матвеев, Тр. V Всесоюзн. съезда анат., гистол. и эмбриол., 1951. <sup>7</sup> O. Kalischer, Abhandl. Kgl. Preuss. Akad. Wiss. Anhang., № 4 (1905). <sup>8</sup> G. T. Pora, F. G. Pora, Proc. Roy. Soc., London, Ser. B, 113, № B, 782 (1933).

П. Н. РЕЗНИЧЕНКО и Ю. Г. ЮРОВИЦКИЙ  
**ЭКТОДЕРМАЛЬНЫЕ РЕСНИЧКИ ЗАРОДЫШЕЙ, ЛИЧИНОК  
И МАЛЬКОВ КУРИНСКОГО ОСЕТРА И ИХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ  
ЗНАЧЕНИЕ**

(Представлено академиком К. И. Шмальгаузенем 3 I 1959)

В ходе изучения становления функции дыхания на ранних стадиях развития куринского осетра (*Acipenser güldenschtädti*) нами были обнаружены на определенных участках тела зародышей, личинок и мальков эктодермальные реснички.

В связи с литературными материалами, свидетельствующими о наличии эктодермальных ресничек у зародышей амфибий (<sup>1-3</sup>), и с нашими данными об их физиологической роли представляло несомненный интерес установить последовательность появления и исчезновения подобных ресничек у осетра, а также выяснить их функцию в организме в процессе его развития.

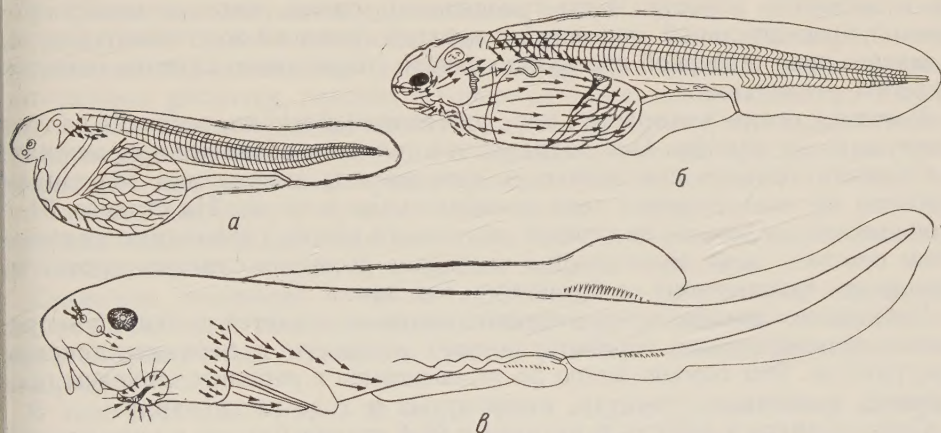


Рис. 1. Расположение и направление биения ресничек у зародышей осетра. а — незадолго до выклева (стадии 33 — 34), б — к концу 2 суток после выклева, в — к концу 11 суток после выклева

Есть сведения о наличии у личинок осетра в возрасте 5 суток после выклева ресничек на жаберных дугах и в ротовой полости, которые своим мерцанием обеспечивают проток воды через ротовую полость (<sup>4, 5</sup>). Указывается также на появление у личинок севрюги (<sup>6</sup>) и стерляди (<sup>7</sup>) реснитчатого эпителия в обонятельных и первичных чувствующих ямках.

Развитие икры осетра в наших опытах происходило при 18°, развитие личинок — при 21—22°. Время появления и направление мерцания ресничек осетра определялись наблюдением под микроскопом за направлением движения у поверхности тела мельчайших твердых частиц, взвешенных в воде.

Появляются реснички сначала на небольших участках поверхности желточного мешка симметрично справа и слева у начала кювьеровых протоков



(рис. 1а) на стадиях 33—34 по Детлаф и Гинзбург <sup>(8)</sup> \*. К этому времени конец хвоста у эмбриона в оболочке почти достигает уровня промежуточного мозга. У вынутого из оболочек эмбриона хвост полностью распрямляется. В глазу еще нет пигмента. Кровь также бесцветна. К моменту выклева реснички появляются на голове, в области будущего рта, на боковых поверхностях головы, ниже уровня глаз, начиная от обонятельных ямок до зачатков жаберных крышек, на туловище — ниже продольной горизонтальной миосепты, распространяясь каудально от слуховых капсул до 8—10-го туловищных сегментов. Желточный мешок, за исключением небольших участков его боковых поверхностей, покрыт ресничками. К концу же 1-го дня после выклева ресничками покрываются и боковые поверхности желточного мешка.

К концу 2 суток после выклева (рис. 1б) появляются реснички в ротовой полости и на жаберных дугах. Так как к этому времени образуется ротовое отверстие, то мерцание ресничек создает поток воды через ротовую и жаберную полости. Кроме того, появляются реснички сзади глаз. Своим мерцанием они создают поток воды снизу вверх, омывая глаза по их нижне-задней границе.

К концу 5 суток не удается обнаружить каких-либо изменений в расположении и направлении мерцания ресничек по сравнению с предыдущей стадией.

В ходе дальнейшего развития эктодермальные реснички постепенно исчезают. На 11 сутки после выклева (рис. 1 в) головной отдел личинки имеет реснички в обонятельных ямках и на поверхности жаберной крышки, по краю ее. Остальные участки эпителия головы, ранее имевшие реснички, теперь утратили их. По-прежнему хорошо выражен проток воды через ротовую и жаберную полости. Часть туловищного отдела, лежащая между продольной горизонтальной миосептой и верхней границей желточного мешка, от заднего края жаберной крышки до начала спирального клапана остается покрытой ресничками.

У молоди осетра в возрасте 1 мес., уже имеющей жучки, ресничек на теле обнаружить не удастся. Они сохраняются только в обонятельных мешках.

Скорость потоков взвешенных в воде частиц, вызываемых мерцанием ресничек, на всех участках тела примерно одна и та же. На стадиях 34—35 она несколько больше на участке желточного мешка, где начинаются кьюверовы протоки, а на последующих стадиях — в местах слияния протоков, идущих по туловищному и брюшному отделам.

Наблюдения показали, что мерцание ресничек является причиной непрерывного перемешивания перивителлиновой жидкости в перивителлиновом пространстве. Это хорошо видно по перемещению в перивителлиновом пространстве клеточных структур, отторгнутых в ходе гастрюляции.

Следует иметь в виду, что начиная с 28-й стадии (сердце в виде прямой трубки) перемешивание перивителлиновой жидкости вызывается движениями эмбриона, заключающимися в периодически повторяющихся правых и левосторонних изгибах тела.

Деятельность ресничек, возникающая на более поздних стадиях (33—34), усиливает это перемешивание и делает его непрерывным.

Замечено также, что на 28-й стадии перивителлиновая жидкость осетра студениста. Ко времени же начала нервно-мышечной моторики эмбриона она начинает постепенно разжижаться. В ходе развития процесс разжижения идет параллельно усилению моторики.

Интересно отметить, что в отличие от осетра у эмбрионов аксолотля эктодермальные реснички появляются и начинают свою деятельность в конце нейруляции, т. е. задолго до начала нервно-мышечных движений эмбриона. У зародышей аксолотля уже на стадии хвостовой почки все тело покрыто ре-

\* В дальнейшем изложении все стадии эмбрионального развития осетра обозначаются по Детлаф и Гинзбург.



ичками, причем мерцания ресничек настолько сильны, что обуславливают не только перемешивание перивителлиновой жидкости, но и закономерные вращения самого зародыша.

Таким образом, мы столкнулись с фактом непрерывного и закономерного перемешивания перивителлиновой жидкости в перивителлиновом пространстве яйца осетра. Ключом для понимания физиологического значения непрерывных потоков перивителлиновой жидкости, возникающих в результате деятельности нервно-мышечного аппарата и эктодермальных ресничек зародыша, могут служить условия течения процессов газообмена в ходе развития зародышей осетра.

На самых ранних стадиях развития, когда эмбрион лежит еще неподвижно, имеют место своеобразные условия для его дыхания. Своеобразие это выражается в том, что газообмен между эмбрионом и водой, омывающей икру, совершается диффузионным путем. Скорость диффузии кислорода, углекислоты и других продуктов жизнедеятельности через оболочку и перивителлиновое пространство в конечном счете определяется разницей концентраций этих веществ у поверхности тела эмбриона и у наружной поверхности оболочки. Эти условия течения газообмена пригодны только для самых ранних стадий развития организма с его самыми минимальными потребностями в кислороде, в отдаче углекислоты и т. д., поскольку скорости диффузионных процессов крайне медленны. В ходе развития, как это показано многими исследованиями, происходит непрерывный рост газообменных процессов. Возникающее при этом несоответствие между непрерывно растущей интенсивностью газообмена и малыми скоростями диффузионных процессов преодолевается с определенного момента развития деятельностью механизмов перемешивания перивителлиновой жидкости.

Как известно, явление перемешивания околоплодных и перивителлиновых жидкостей широко распространено в животном мире. Достигается оно различными видами животных разнообразными механизмами (деятельностью ротоплазмы, ресничек, гладкой и поперечнополосатой мускулатуры и др.). Интенсивное перемешивание жидкостей приводит к тому, что выравнивание (среднение) концентраций веществ в перивителлиновом пространстве происходит за очень короткий отрезок времени. Что же касается оболочек, то на них законы диффузии сохраняют свою прежнюю силу; однако при условии движения жидкостей как под оболочками, так и снаружи создаются условия для максимальных скоростей диффузии веществ через нее.

Движения зародышей осетра, а также мерцание ресничек на определенных участках его тела, перемешивающие перивителлиновую жидкость, являются фактически первыми и самыми ранними механизмами внешнего дыхания.

В ходе развития осетра, на личиночных стадиях, реснитчатый аппарат продолжает принимать участие в осуществлении функции дыхания. Благодаря его деятельности осуществляется непрерывная смена воды у поверхности желточного мешка с дыхательной сетью кровеносных сосудов, а также непрерывный ток воды через жаберную полость (к этому времени личинок еще не сформированы механизмы активного жаберно-челюстного дыхания).

Значение эмбриональной моторики и мерцания эктодермальных ресничек у эмбрионов осетра, по-видимому, не исчерпывается участием их только в функции дыхания. Известно <sup>(9)</sup>, что фермент вылупления зародышей осетровых начинает накапливаться в железе вылупления на 28-й стадии, а на 36-й — выбрасывается в перивителлиновую жидкость. В этих условиях постоянное перемешивание жидкости является необходимым для равномерного действия фермента на оболочку. Искусственно вызванное прекращение нервно-мышечной моторики у зародышей костистых рыб путем понижения температуры незадолго до выклева <sup>(10)</sup> вызывает преждевременный выклев зародышей в результате растворения оболочки в месте соприкосновения с головным отделом зародыша, где, как известно, у костистых сосредоточена

основная масса желез вылупления. В ряде случаев удалось наблюдать аналогичное явление и у осетра.

Деятельность ресничек в личиночном и начале малькового периодов предохраняет поверхность желточного мешка, жаберные лепестки и другие участки тела от заиливания. При помещении личинок осетра, обездвиженных уретаном, в мутную воду те части поверхности тела, на которых имеются реснички, не подвергаются заиливанию, те же части, на которых ресничек нет, покрываются сплошным слоем ила.

Институт морфологии животных  
им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
29 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Assheton, Quart. J. Micr. Sci., new series, 38 (1896). <sup>2</sup> M. W. Woeder-  
man, Roux' Arch. f. Entwicklungsmechan. d. Organismen, 106 (1925). <sup>3</sup> V. C. Twi-  
tty, J. Exp. Zool., 50, № 3 (1928). <sup>4</sup> В. И. Стрелковский, Развитие русского  
осетра. Диссертация, МГУ, 1940. <sup>5</sup> О. И. Шмальгаузен, ДАН, 100, № 2 (1955).  
<sup>6</sup> Н. Н. Дислер, Тр. Инст. морфологии животных, в. 1 (1949). <sup>7</sup> Knosch, Bull.  
Soc. Nat. Moscou, 44 (1871) (цитировано по <sup>4</sup>). <sup>8</sup> Т. А. Детлаф, А. С. Гинз-  
бург, Зародышевое развитие осетровых рыб, Изд. АН СССР, 1953. <sup>9</sup> Г. М. Иг-  
натьева, ДАН, 114, № 4 (1957). <sup>10</sup> П. Н. Резниченко, Тез. докл. на совещ.  
по изучению физиологии рыб, 1956.